ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

3

МАЙ-ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1954

Адрес редакции: Москва, Б Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

С. З. МАКАРОВ и Н. К. ГРИГОРЬЕВА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 4. ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ: $Ca(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$

В литературе указывается на существование следующих перекисных соединений кальция: октогидрата перекиси кальция $CaO_2 \cdot 8H_2O$, дигидрата перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O$, безводной перекиси кальция CaO_2 и дипергидрата перекиси кальция, содержащего кристаллизационную перекись водорода состава $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$. Были сделаны попытки доказать существование тетраокиси кальция CaO_4 как примеси к CaO_2. Однако имеющиеся в литературе материалы по этому вопросу очень разноречивы и вызывают серьезные сомнения.

Перекись кальция получена Тенаром [1] в 1818 г. в виде $CaO_2 \cdot 8H_2O$ при взаимодействии водных растворов перекиси водорода с известковой водой. В 1866 г. Шёне [2], а в 1873 г. Конрой [3] подтвердили эту формулу для соединений кальция. Шёне указывает, что кристаллы октогидрата перекиси кальция имеют квадратную форму. Перекись кальция была предметом тщательных исследований Форкранда [4, 5, 6], который изучал теплоты реакции при действии различных количеств перекиси водорода на окись кальция и получил два соединения: $CaO_2 \cdot 2H_2O$ и $CaO_2 \cdot 8H_2O$. Изменение степени гидратации перекиси кальция он ставил в зависимость от соотношения CaO к H_2O_2 и от температуры реакции.

Ризенфельд и Ноттебом [7] своими исследованиями доказали, что, кроме ди- и октогидратов перекиси кальция, возможно получить безводную перекись кальция, непосредственно из солей кальция, водного аммиака и перекиси водорода, соблюдая соответствующие концентрации растворов и температурный режим, и что CaO_2 существует в двух модификациях. Ими же получен дипергидрат перекиси кальция при взаимодействии концентрированной H_2O_2 с $CaO_2 \cdot 8H_2O$ при низкой температуре. Траубе и Шульц [8] при исследовании перекиси кальция указывают на существование высшей перекиси кальция CaO_4 как примеси к CaO_2 в количестве 5—8%, однако в чистом виде CaO_4 ими не была выделена.

Котов, Райхштейн [9] и Казарновский [10] исследовали рентгенографически структуры перекисей щелочно-земельных металлов. Эти перекиси имеют решетку типа карбида кальция, вытянутую в одном направлении, вследствие удлиненной формы иона O_2^{--}. Поэтому кристаллы относятся не к кубической сингонии, а к тетрагональной. Оба атома кислорода эквивалентны и связаны между собой гомеополярной связью.

Эрлихом [11] были проведены измерения магнитной восприимчивости перекиси и тетраокиси кальция на препарате перекиси кальция, содержащем до 5% CaO_4, и было установлено, что CaO_4 обладает O_2^{-}-ионом.

Астахов и Гецов [12], занимаясь также изучением строения тетраокиси кальция, пришли к выводу, что строение CaO_4 можно представить себе как ионную решетку, в узлах которой расположены ионы Ca^{++} и O_2^{-}.

Следует подчеркнуть, что все исследовательские работы в области пере-

кисных соединений кальция носили чисто препаративный характер; они не могли дать ответа на вопрос о точном составе и характере образующихся соединений, об областях их существования, об условиях получения продуктов взаимодействия перекиси водорода с водными растворами кальциевых солей и о тех химических изменениях, которые происходят в системе.

С этой точки зрения методы физико-химического анализа, развитые Н. С. Курнаковым в самостоятельную дисциплину, дают большую возможность ответить на поставленные вопросы. Эти методы физико-химического анализа были успешно применены при изучении систем: 1) карбонатов Na с H_2O_2 [13]; 2) мочевины с H_2O_2 [14]. К изучению системы, в которой компонентами являются щелочь $Ca(OH)_2$ и H_2O_2, этот метод применяется впервые.

Двойная система $Ca(OH)_2$ — H_2O изучалась многими исследователями. Данные по растворимости CaO в воде, относящиеся к 1878—1934 гг., собраны Сейделом [15]. Последние данные Гаслама [16] и Боссета [17] указывают на то, что с повышением температуры растворимость $Ca(OH)_2$ падает. Растворимость $Ca(OH)_2$ в воде понижается практически по линейному закону и таким образом исключается существование каких-либо гидратов.

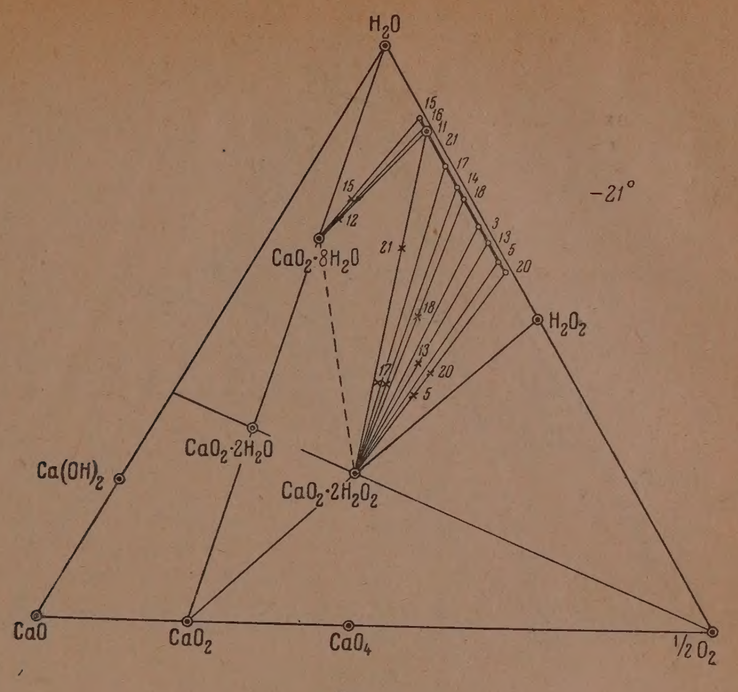
Двойная система H_2O_2 — H_2O, начиная с 1900 г., исследовалась многими химиками. Первоначально было показано наличие в системе твердых растворов для всех твердых фаз системы. Однако появившаяся в 1951 г. работа Фолей и Жигер [18] полностью отвергла существование твердых растворов воды в перекиси водорода и перекиси водорода в воде. Независимо от этой работы Миронов и Бергман [19] также установили отсутствие твердых растворов в этой системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование тройной системы $Ca(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O производилось методом растворимости при трех температурах 0, —10 и —21° в изотермических условиях. Система изучалась в широких интервалах концентраций перекиси водорода с исследованием твердых фаз методами химического и термического анализов. Равновесие в растворах данной системы устанавливалось при размешивании в течение 1—2 час. в зависимости от содержания H_2O_2 в жидкой фазе. При высоких концентрациях H_2O_2 установление равновесия осложнялось разложением перекиси водорода с соответствующим смещением равновесия.

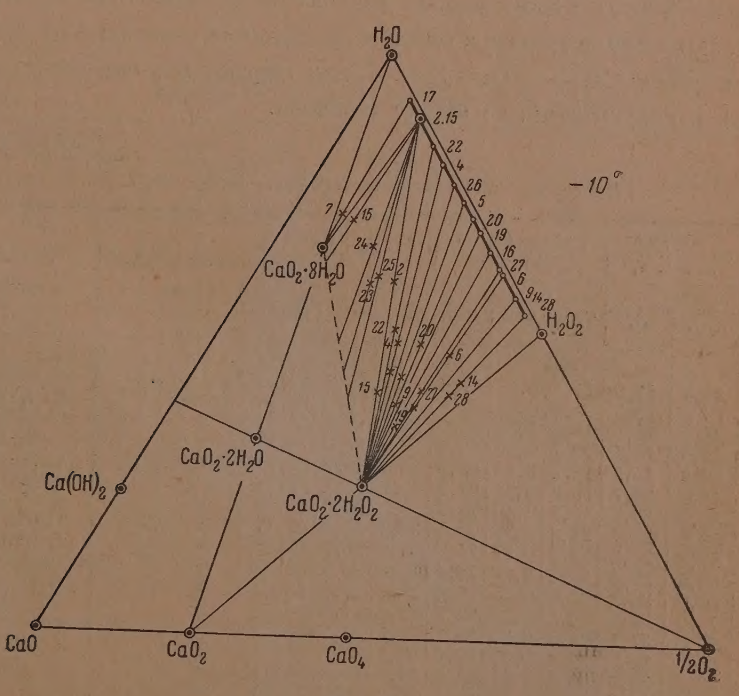
В качестве исходных материалов применялись вещества высокой чистоты: $Ca(OH)_2$, содержащая 76,02% CaO и 23,98% H_2O, без заметных следов CO_2, получаемая из гидрата окиси кальция Главхимреактива под маркой «чистая», путем дополнительного прокаливания при 800—900° и гашения водой без доступа углекислого газа воздуха до $Ca(OH)_2$; октогидрат перекиси кальция, содержащий 7,4% активного кислорода и 26,77% CaO, полученный аммиачным методом из $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; перекись кальция с 20,5% активного кислорода; перекись водорода различных концентраций, освобожденная от стабилизаторов путем дробной перегонки под вакуумом.

Отбор проб жидких фаз и остатков производился фильтрованием смеси через воронку Шотта № 2 или № 3 под вакуумом изотермически при температуре опыта. Как жидкая фаза так и остаток анализировались на содержание активного кислорода и кальция. Навески проб для определения активного кислорода отбирались в стаканчики для взвешивания с боратами для стабилизации. Навески для определения CaO взвешивались в стаканчиках без стабилизирующего вещества. Активный кислород определялся титрованием в сернокислой среде 0,1 *N* раствором $KMnO_4$. Кальций после осаждения в виде оксалата кальция определялся также титрованием 0,1*N*



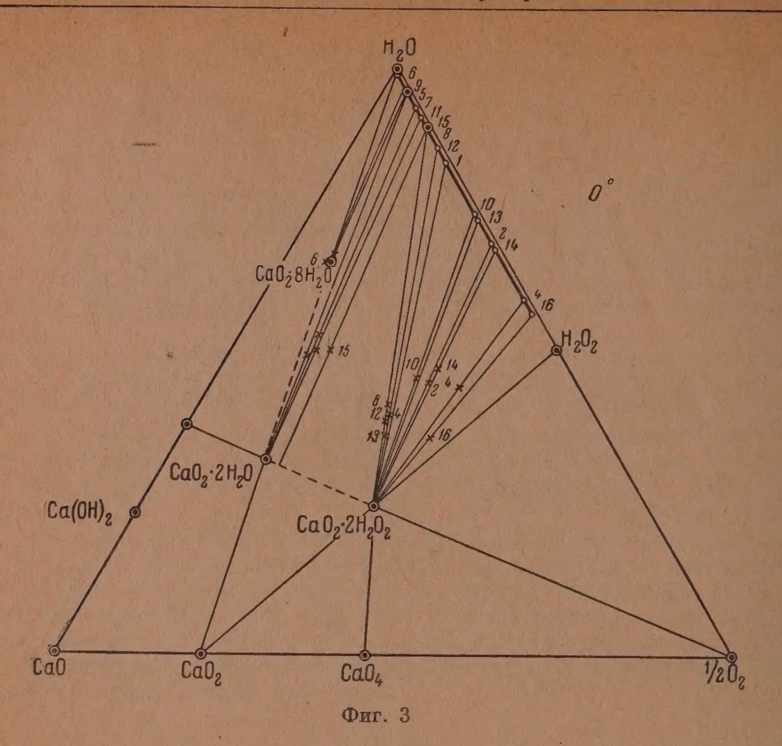
H2O
-21°
H2O2
CaO2·8H2O
CaO2·2H2O
Ca(OH)2
CaO2·2H2O2
CaO
CaO2
CaO4
1/2 O2

Фиг. 1



H2O
-10°
H2O2
CaO2·8H2O
CaO2·2H2O
Ca(OH)2
CaO2·2H2O2
CaO
CaO2
CaO4
1/2O2

Фиг. 2



Фиг. 3

раствором $KMnO_4$. Расчет данных анализа производился на CaO, $\frac{1}{2}$ O_2 и H_2O. Полученные данные в весовых процентах наносились на треугольную диаграмму CaO— $\frac{1}{2}$ O_2— H_2O. Состав твердых фаз определялся графически и аналитически по методу остатков.

Таблица 1

Изотерма —21° системы $Ca(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O

№№ точек	Концентрация исх. H_2O_2 в вес. %		Состав жидкой фазы в вес. %			Состав остатка в вес. %			Состав твердых фаз	Исходный продукт
	на H_2O_2	на акт. O_2	$^1/_2O_2$	CaO	H_2O	$^1/_2O_2$	CaO	H_2O		
12	24,5	11,5	11,5	0,81	87,6	9,1	21,7	69,2	$CaO_2 \cdot 8H_2O$	$Ca(OH)_2$
16	26,0	12,2	11,8	0,83	87,4	9,0	16,5	74,5	То же	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
11	28,0	13,2	13,0	0,82	86,0	10,0	17,0	73,0	»	$Ca(OH)_2$
15	30,0	14,1	12,7	0,90	86,4	9,6	17,5	72,9	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
21	32,6	15,3	14,1	0,13	85,8	20,9	14,7	64,7	$CaO_2 \cdot 2H_2O_2$	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
8	44,0	20,7	16,9	0,38	82,7	28,7	32,2	39,1	То же	$Ca(OH)_2$
17	50,0	23,5	19,7	0,40	79,9	30,3	28,6	41,1	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
2	52,0	24,5	21,2	0,38	78,4	28,9	25,4	45,7	»	$Ca(OH)_2$
6	60,0	28,2	25,6	0,37	74,0	30,5	28,7	40,8	»	$Ca(OH)_2$
14	60,5	28,4	23,2	0,37	76,4	32,8	29,0	38,2	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
18	60,0	28,2	25,0	0,55	74,4	29,7	18,0	52,3	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
3	70,0	32,9	30,2	0,33	69,5	32,0	31,9	36,1	»	$Ca(OH)_2$
10	79,0	37,1	34,5	0,28	65,3	33,2	23,4	44,4	»	$Ca(OH)_2$
13	83,0	39,0	33,1	0,33	66,6	33,1	22,0	44,9	»	$Ca(OH)_2$
7	83,6	39,3	36,2	0,21	63,6	34,4	20,2	45,4	»	$Ca(OH)_2$
5	88,0	41,3	35,7	0,18	64,1	34,8	26,0	39,2	»	$Ca(OH)_2$
20	95,6	44,9	38,0	0,23	61,8	35,0	20,8	44,2	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$

Таблица 2

Изотерма —10° системы $Ca(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$

№ точек	Концентрация исх. H_2O_2 в вес. %		Состав жидкой фазы в вес. %			Состав остатка в вес. %			Состав твердой фазы	Исходный продукт
	на H_2O_2	на акт. O_2	$^1/_2O_2$	CaO	H_2O	$^1/_2O_2$	CaO	H_2O		
17	18,0	8,8	7,0	0,25	92,7	7,7	21,7	71,7	$CaO_2 \cdot 8H_2O$	$Ca(OH)_2$
15	25,4	11,9	10,3	0,50	89,2	9,5	17,8	72,6	$CaO_2 \cdot 8H_2O$	То же
23	27,5	12,9	9,9	0,48	89,6	17,4	21,6	61,0	Переходн. точки	»
24	27,5	12,9	10,5	0,56	88,9	14,7	18,5	66,8	$CaO_2 \cdot 8H_2O$ +	»
25	27,5	12,9	9,2	0,40	90,4	18,5	19,9	61,6	$CaO_2 \cdot 2H_2O_2$	»
2	30,4	14,3	10,0	0,32	89,7	20,3	18,6	61,2	$CaO_2 \cdot 2H_2O_2$	»
22	39,0	18,3	14,4	0,36	85,2	26,0	23,0	51,0	То же	»
4	46,0	21,6	17,7	0,36	82,0	25,6	22,6	51,8	»	»
26	56,0	26,3	21,2	0,35	78,5	30,5	29,5	40,0	»	»
21	58,0	27,3	24,6	0,36	75,0	30,0	26,3	43,7	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
5	61,3	28,8	24,3	0,33	75,3	29,4	29,6	41,0	»	$Ca(OH)_2$
8	61,3	28,8	27,0	0,36	72,7	29,6	29,5	40,9	»	CaO_2
20	64,0	30,1	27,2	0,32	72,5	30,6	25,6	43,8	»	$Ca(OH)_2$
19	68,5	32,6	29,2	0,30	70,5	30,9	26,1	42,9	»	То же
16	75,0	35,0	32,5	0,25	67,2	32,8	21,3	45,9	»	»
27	83,0	39,0	35,8	0,23	64,0	34,0	23,5	42,5	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
6	84,0	39,5	36,3	0,21	63,5	35,2	16,3	48,6	»	$Ca(OH)_2$
9	91,0	42,8	40,6	0,16	59,2	35,7	25,4	39,3	»	CaO_2
28	97,0	45,6	43,5	0,10	56,4	39,0	19,5	41,5	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
14	97,5	45,8	43,3	0,07	56,6	40,1	17,6	42,3	»	$Ca(OH)_2$

Таблица 3

Изотерма 0° системы $Ca(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$

№ точек	Концентрация исх. H_2O_2 в вес. %		Состав жидкой фазы в вес. %			Состав остатка в вес. %			Состав твердых фаз	Исходный продукт
	на H_2O_2	на акт. O_2	$^1/_2O_2$	CaO	H_2O	$^1/_2O_2$	CaO	H_2O		
6	3,8	1,8	Нет	0,05	99,95	6,2	27,9	65,8	$CaO_2 \cdot 8H_2O$	$Ca(OH)_2$
9	12,1	5,8	2,25	0,40	97,35	7,8	25,4	66,8	$CaO_2 \cdot 8H_2O$	То же
5	12,8	6,0	3,40	0,10	96,50	11,5	34,6	53,8	$CaO_2 \cdot 2H_2O$	»
7	22,5	10,6	6,60	0,22	93,18	13,8	36,4	49,8	То же	»
11	26,0	12,2	8,05	0,26	91,69	14,1	35,1	50,9	»	»
15	28,0	13,2	9,60	0,32	90,1	14,5	33,3	52,2	»	»
12	31,0	14,6	13,2	0,61	86,19	28,0	30,5	41,5	$CaO_2 \cdot 2H_2O_2$	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
8	31,4	14,8	9,3	0,33	90,37	26,7	30,5	42,8	То же	$Ca(OH)_2$
1	44,0	20,7	15,6	0,37	84,03	26,8	27,2	46,0	»	То же
10	60,0	28,2	24,5	0,37	75,13	28,8	23,7	47,5	»	»
13	60,0	28,2	24,9	0,37	74,73	31,2	33,5	35,3	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
2	70,0	32,9	29,7	0,30	70,0	31,6	21,9	46,5	»	$Ca(OH)_2$
4	88,0	41,3	39,1	0,14	60,76	35,6	18,6	45,8	»	$Ca(OH)_2$
14	96,7	45,4	30,4	0,27	69,33	32,2	19,0	48,8	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$
16	97,0	45,6	41,4	0,14	58,56	36,5	26,3	37,2	»	$CaO_2 \cdot 8H_2O$

Возможность изучения изотермы —21° данной системы ограничивалась концентрациями H_2O_2 в пределах 26—82%, так как, согласно данным Фолея и Жигера, а также Миронова и Бергмана, растворы перекиси водорода

и воды ниже 26% H_2O_2 и выше 82% при — 21° уже замерзают. При изучении изотермы — 10° незамерзающая область расширяется от 15 до 91% H_2O_2.

Результаты исследования тройной системы $Ca(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$ для трех температур —21, —10 и 0° сведены в табл. 1, 2, 3 и графически представлены на фиг. 1, 2, 3. Они показывают последовательное изменение состава жидких и равновесных твердых фаз по мере увеличения содержания перекиси водорода в растворах.

Изотермы растворимости при —21 и —10° для системы $Ca(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$ характеризуются двумя твердыми фазами состава: $CaO_2 \cdot 8H_2O$ и $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$. При —21° область существования октогидрата перекиси кальция находится в небольшом интервале — от 24,5 до 28% H_2O_2 в жидкой фазе, при —10° — от 14,8 до 21,9% H_2O_2. Незначительное увеличение концентрации H_2O_2 в жидкой фазе влечет за собой сразу образование дипергидрата перекиси кальция — продукта присоединения H_2O_2 к безводной CaO_2. Область существования $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ в верхнем пределе ограничена температурой, при которой происходит замерзание растворов перекиси водорода, а именно: при —21° концентрация H_2O_2 достигает 81%, а при —10° — 92%.

Изотерма растворимости 0° характеризуется наличием трех твердых фаз состава:

$CaO_2 \cdot 8H_2O$, существующий до 5—6% H_2O_2 в жидкой фазе;
$CaO_2 \cdot 2H_2O$, » в интервале от 7 до 20% H_2O_2;
$CaO_2 \cdot 2H_2O_2$, » от 20 до 88% H_2O_2

При содержании в жидкой фазе выше 88% H_2O_2 установить равновесие системы трудно, так как происходит интенсивное разложение перекиси водорода и продуктов ее взаимодействия со взятыми твердыми фазами.

Дигидрат перекиси кальция $CaO_2 \cdot 2H_2O$ впервые выявлено при изучении изотермы 0°; при более низких температурах область его существования не наблюдается.

ВЫВОДЫ

1. Исследование процесса взаимодействия водных растворов гидроокиси кальция с перекисью водорода в широких интервалах концентраций, произведенное методом растворимости в тройной системе

$$Ca(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$$

при 0, —10 и —21°, позволило определить действительный состав и пределы существования стабильных твердых фаз.

2. Вполне достоверными перекисными соединениями кальция, установленными изучением тройной системы $Ca(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$ при 0, —10 и —21°, являются: $CaO_2 \cdot 8H_2O$; $CaO_2 \cdot 2H_2O$ и $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$.

3. Образование октогидрата перекиси кальция происходит в ограниченных условиях слабых концентраций перекиси водорода.

4. Дипергидрат перекиси кальция образуется в широких концентрационных пределах содержания перекиси водорода и является относительно устойчивым только при пониженных температурах.

Лаборатория перекисных соединений
Академии наук СССР

Поступило
2.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. L. G. Thenard, Ann. chim. phys. 8, 306 (1818).
2. Э. Б. Шёне, Опытные исследования над перекисью водорода, М., 1875.
3. J. Conroy, J. Chem. Soc. (2) 11, 808 (1873).
4. R. H. de Forcrand, C. r. 130, 1250 (1900).

5. R. H. de Forcrand, C. r. **130**, 1308 (1900).
6. R. H. de Forcrand, C. r. **130**, 1388 (1900).
7. E. Riesenfeld, W. Nottebohm, Z. anorg. u. allg. Chem. **89**, 405 (1914).
8. W. Traube u. W. Schulze, Ber. 54, 1626 (1921).
9. В. Котов и С. Райхштейн, ЖФХ **15**, 9, 1057 (1941).
10. И. А. Казарновский, ЖФХ **14**, 3, 320 (1940).
11. P. Ehrlich, Z. anorg. Chem. **252**, 370 (1944).
12. К. В. Астахов и А. Г. Гецов, ДАН **81**, № 1 (1951).
13. С. З. Макаров и В. Н. Чамова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, № 3, 255.
14. С. З. Макаров и Б. А. Лебедев, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, № 1, 58.
15. Seidell, Solubility of inorganic and organic compounds, v. II, Van Nostrand C., 1940, стр. 309.
16. R. T. Haslam, J. Am. Chem. Soc. **46**, 308 (1924).
17. H. Bosset, J. Chem. Soc., 1270 (1934).
18. W. Foley a. P. Giguère, Can. J. of Chem. **29**, 123 (1951).
19. К. Е. Миронов и А. Г. Бергман, ДАН **81**, № 6 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 3

И. И. КОРНИЛОВ

РАСТВОРИМОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТИТАНЕ

Титан — элемент IV группы периодической системы элементов Менделеева — обычно принято считать за редкий элемент, хотя по сравнению с другими «нередкими» элементами он является широко распространенным в земной коре [1, 2, 3]. Из практически важных металлов титан по распространенности его в земной коре занимает четвертое место. В земной коре из общего содержания металлов в 15% на долю алюминия приходится 8,14%, железа 5,12%, магния 2,10% и титана 0,61%. Содержание всех остальных металлов, в том числе таких «нередких» металлов, как никель, медь, хром и другие, составляет лишь 0,2%.

В настоящее время разработаны методы получения металлического титана [1, 2, 3, 4]. Он получается путем восстановления четыреххлористого титана расплавленным магнием по реакции: $TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$, а также путем термической диссоциации четырехиодистого титана по реакции: $TiJ_4 \rightarrow Ti + 2J_2$ и конденсации металлического титана на раскаленной молибденовой проволоке [4, 5]. По последнему методу получается наиболее чистый, так называемый «иодидный титан». В табл. 1 приводится химический состав металлического титана, полученного двумя методами.

Основные свойства металлического титана, получаемого из $TiCl_4$ и TiJ_4, приведены в табл. 2 [2, 3].

Свойства металлического титана, как свойства и других металлов, значительно изменяются при образовании сплавов титана с другими металлами или в некоторых случаях металлоидами. Титан способен со многими металлами образовывать твердые растворы и соединения с металлическим характером связи. Общие закономерности образования металлических твердых растворов и соединений [6, 7], вытекающие из приложения периодического закона химических элементов Менделеева, в равной степени действительны и для изучения взаимодействия титана с другими элементами периодической системы.

Как было показано ранее на примерах растворимости химических элементов в железе, никеле и хроме [8, 9], благоприятными условиями для образования твердых растворов в этих металлах являются:

1. Близость химических свойств металлов, определяемая положением их в периодической системе.

2. Небольшое различие межатомных расстояний, не превышающих 8—10% для образования непрерывных твердых растворов и 14—16% — для ограниченных.

3. Изоморфность кристаллической структуры (для образования непрерывных твердых растворов).

При соблюдении этих условий металлы в наибольшей степени проявляют склонность к образованию между собой твердых растворов. Эти же условия применимы для рассмотрения вопроса растворимости элементов периодической системы в титане.

Рассмотрим растворимость химических элементов в титане по группам периодической системы Д. И. Менделеева.

Таблица 1

Химический состав металлического титана

Метод получения	Ti%	Fe%	Al%	Si%	Mg%
Из четыреххлористого титана	99,1	0,06—0,09	—	0,005—0,01	0,03 —0,5
Из четырехиодистого титана	99,9	0,01—0,05	0,05—0,1	0,01 —0,05	0,005

Метод получения	Mo%	Ca%	C%	N%	O%	H%
Из четыреххлористого титана	—	—	0,01—0,04	0,006—0,03	—	0,09—0,20
Из четырехиодистого титана	0,05—0,1	0,01—0,05	0,02—0,03	0,002—0,009	—	—

Таблица 2

Свойства титана, получаемого различными методами

Свойства	Из $TiCl_4$	Из TiJ_4
Температура плавления в °C	1725	1725
Тип кристаллической решетки		
α-модификации	Гексагональная	
β-модификации	Объемноцентрированная	
Температура полиморфного превращения в °C	882	885
Удельный вес в г/см³	4,5	4,5
Удельное электросопротивление в ом/см 10^{-4}	0,475	0,475
Коэффициент линейного расширения при 20°		$8{,}5\cdot10^{-6}$
Предел прочности в кг/мм²	49—56	27—34
Удлинения при разрыве в %	25—30	40
Твердость по Бринелю в кг/мм²	220	100—160

В табл. 3 включены элементы по подгруппам А и В отдельно и не включены элементы, которые при взаимодействии с титаном образуют только соединения ионного характера (галоиды, сера и ее аналоги и др.) и не образуют с ним твердых растворов или соединений с металлическим характером связи.

1. Растворимость в титане элементов подгрупп А

Из элементов I группы только водород при малых концентрациях образует с титаном ограниченные твердые растворы типа внедрения. При больших концентрациях водорода в титане образуется гидрид титана типа TiH_2 [10]. Остальные элементы I группы — щелочные металлы, за исключением лития, имеют большое различие атомных диаметров с титаном и поэтому не должны образовывать с ними твердых растворов.

Литий не имеет большого различия в атомных диаметрах (6,8%). При высоких температурах, вследствие большого различия коэффициента термического расширения титана и лития, эта разница будет настолько возрастать, что не будет благоприятствовать замещению в кристаллической решетке атомов титана атомами лития. Это обстоятельство будет препятствовать образованию широких областей твердых растворов лития в титане.

Таблица 3

Растворимость элементов в титане в зависимости от различия атомных диаметров титана и элементов (по группам периодической системы)

Группа	Элементы	Атомный диаметр	Различие в %	Растворимость по литератуным данным (ссылки) или предполагаемая растворимость (без ссылки)
1	2	3	4	5
				Подгруппа А
1	H	1,20	—	Твердые растворы внедрения и гидрид титана TiH_2 [10]
1	Li	3,13	6,8	
1	Na	3,83	30,7	Нерастворим
1	K	4,76	62,4	»
1	Rb	5,40	84,3	»
1	Cs	5,40	84,3	»
2	Be	2,25	23,2	Весьма ограниченная растворимость [2]
2	Mg	3,20	9,5	Нерастворимы
2	Ca	3,93	34,1	»
2	Sr	4,29	46	»
2	Ba	4,48	52,9	»
2	Ra	—	—	»
3	B	1,94	34,3	Весьма ограниченные твердые растворы [11]
3	Al	2,80	4,4	Большая область твердых растворов [12]. Разрыв растворимости из-за различия кристаллической решетки
3	Sc	3,02	3,0	Непрерывная растворимость
3	Y	3,62	23,5	Весьма ограниченная растворимость
3	Ti	2,93	—	
4	Zr	3,19	8,8	Непрерывная растворимость обеих модификаций α и β [14]
4	Hf	3,17	8,2	Непрерывная растворимость обеих модификаций α и β
4	Th	3,60	23,2	Весьма ограниченная растворимость
5	V	2,69	8,2	Непревывная растворимость с β-Ti [16]
5	Nb	2,94	0,4	То же с β-Ti [17]
5	Ta	2,94	0,4	» с β-Ti [18]
6	Cr	2,57	12,3	» с β-Ti [19]
6	Mo	2,80	4,4	» с β-Ti [20]
6	W	2,82	4,0	Значительная область твердых растворов в β-Ti [18]
6	U	2,81	4,1	Разрыв растворимости из-за различия кристаллической решетки
7	Mn	2,60	11,25	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [21]
7	Re	2,75	6,1	Непрерывная растворимость в α-Ti
8	Fe	2,54	13,3	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [22]
8	Co	2,50	14,7	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [23]
8	Ni	2,49	15,0	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [24]
8	Ru	2,67	8,9	То же
8	Rh	2,68	8,5	»
8	Pd	2,75	6,1	Разрыв растворимости из-за различия кристаллической решетки
8	Os	2,70	7,9	То же
8	Ir	2,71	7,1	»
8	Pt	2,88	1,6	»
				Подгруппа В
1	Cu	2,55	12,9	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [25]
1	Ag	2,883	1,6	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [25]
1	Au	2,877	1,81	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti
2	Zn	2,748	6,2	
2	Cd	3,042	3,82	Нерастворимы
2	Hg	3,10	5,8	
3	Ga	2,74	6,5	
3	In	3,138	17,1	Нерастворимы
3	Tl	3,427	16,9	
4	C	1,54	47,5	Весьма ограниченная растворимость в α- и β-Ti [27, 28]
4	Si	2,34	20,1	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [29]
4	Ge	2,78	5,1	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti
4	Sn	3,168	8,15	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [30]

Таблица 3 (продолжение)

Группа	Элементы	Атомный диаметр	Различие в %	Растворимость по литературным данным (ссылки) или предполагаемая растворимость (без ссылки)
1	2	3	4	5
4	Pb	3,494	19,2	Нерастворим [30]
5	N	1,42	51,5	Весьма ограниченная растворимость в α- и β-Ti [32, 33]
5	P	2,20	25,0	Весьма ограниченная растворимость в α- и β-Ti
5	As	2,80	4,45	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti
5	Sb	3,228	10,2	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [30]
5	Bi	3,640	24,2	Нерастворим
6	O	1,32	55,0	Ограниченная растворимость в α- и β-Ti [36, 37, 38]

Металлы II группы, кроме магния, имеют неблагоприятные отношения атомных диаметров к атомному диаметру титана. Они, за исключением бериллия, не должны образовывать с титаном твердых растворов. Поведение магния аналогично поведению лития. Магний, как показывают опыты, не взаимодействует с титаном и не образует с ним твердых растворов. Поэтому он находит применение в технологии получения титана из его соединений [1, 2, 3]. Остающийся при этом в титане в виде примесей магний легко отгоняется при нагревании в высоком вакууме, так как он находится в химически не связанном с титаном виде.

Что касается элементов III группы, то следует отметить, что бор, имея малый атомный диаметр, может давать очень разбавленные твердые растворы. По литературным данным [11], его растворимость в титане α- и β-модификации не превышает 0,4%. При большем содержании бора в титане образуется борид титана TiB.

С алюминием, близко расположенным к титану элементом и имеющим небольшое различие атомных диаметров, титан образует твердые растворы значительной концентрации. По литературным данным [12], растворимость алюминия в титане β-модификации 34,5%, а в α-модификации 24,5%. Превращение β-твердого раствора в α-раствор при этом совершается по перитектоидной реакции.

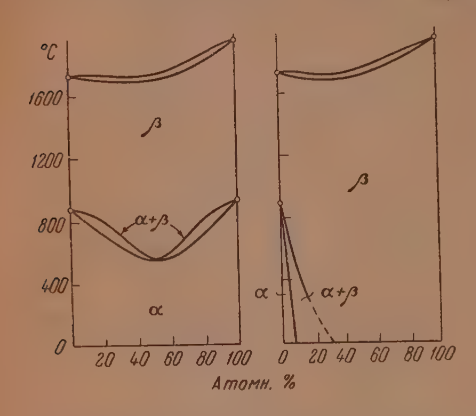
О растворимости скандия и иттрия в титане нет сведений. Можно предполагать, что скандий будет давать непрерывные твердые растворы, так как он имеет изоморфную гексагональную решетку, а с иттрием будут иметь место весьма ограниченные твердые растворы.

Элементы IV группы — цирконий и гафний — являются аналогами титана. Все три металла имеют по две модификации α и β с изоморфной структурой и близкие атомные диаметры. Все это способствует образованию в этих системах непрерывных твердых растворов; они будут непрерывными для обеих модификаций. Тогда, очевидно, системы: Tiβ — Zrβ; Tiβ — Hfβ; Zrβ — Hfβ (с объемноцентрированной решеткой); Tiα — Zrα и Tiα — Hfα; Zrα — Hfα (с гексагональной решеткой) будут иметь диаграммы состояния, отвечающие непрерывным твердым раствором обеих модификаций этих металлов.

Диаграмму состояния подобного типа с титаном можно представить в том виде, как это приведено на фиг. 1. В ранее опубликованной работе [13] нами было высказано предположение, которое нашло подтверждение в опубликованных последующих работах по системам: титан — цирконий [14] и цирконий — гафний [15]. Обе эти системы в обеих модификациях образуют непрерывные твердые растворы. По растворимости тория в титане нет данных. По соотношению атомных диаметров (различие составляет 23,2%) можно предполагать только весьма ограниченную его растворимость в титане.

Элементы V группы: ванадий, ниобий, тантал, близко расположенные к титану, имеют близкие атомные диаметры и изоморфную с β-моди-

фикацией титана структуру; они должны давать с последней непрерывные твердые растворы. Литературные данные согласуются с этими положениями. В системах титан — ванадий [16], титан — ниобий [17] и титан — тантал [18] действительно образуются непрерывные твердые растворы с титаном β-модификации. Эти элементы снижают температуру полиморфного β ⇄ α-превращения титана до комнатной температуры. Диаграмма состояния этих систем с титаном аналогична системе Fe — Ni и представлена на фиг. 2.



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Ti — Cr

Фиг. 2. Диаграмма состояния системы Ti — V

Группа элементов-аналогов: хром, молибден и вольфрам (элементы VI группы) также имеет благоприятные отношения атомных диаметров и изоморфную структуру с титаном β-модификации. Все эти три металла с β-титаном могут давать твердые растворы. Хром с менее благоприятным отношением атомных диаметров с β-Ti образует непрерывные твердые растворы, а с α-Ti дает весьма ограниченные твердые растворы с эвтектоидным превращением [19].

Литературные данные по системе титан — молибден [20] показывают, что молибден снижает температуру полиморфного α ⇄ β-превращения титана до комнатной температуры и имеет диаграмму состояния, аналогичную приведенной на фиг. 2. Растворимость вольфрама в β-Ti по литературным данным [18] определяется в пределах 50 вес.% вольфрама; растворимость его в α-iT ничтожна. В системе титан-вольфрам имеется эвтектоидное превращение при температуре 715°. Твердые растворы титана с ураном также, повидимому, должны образовываться, но литературных данных по этой системе нет.

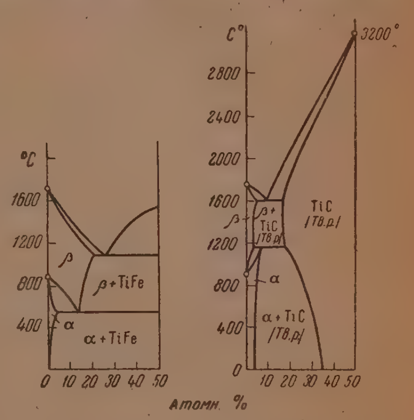
По элементам VII группы в литературе имеются только некоторые сведения по системе титан—марганец [21]. Марганец имеет значительную растворимость в титане β-модификации, и ничтожную растворимость в α-Mn. По растворимости рения в титане литературных сведений нет. Благоприятное соотношение атомных диаметров этих двух металлов и изоморфность структуры рения с α-Ti будет способствовать образованию твердых растворов в этой системе.

Элементы VIII группы—железо и его аналоги—имеют с титаном менее благоприятные отношения атомных диаметров, чем металлы IV, V и VI групп (табл. 3). Этим объясняется то, что железо и его аналоги (никель и кобальт) образуют только ограниченные твердые растворы с титаном, как β-, так и α-модификации. При этом растворимость этих трех металлов в β-Ti больше, чем в α-Ti. Превращение β ⇄ α в системах Ti — Fe [22], Ti — Ni [23] и Ti — Co [24] носят эвтектоидный характер и в этом отношении они напоминают систему Fe — C. На фиг. 3 приводится типовая диаграмма состояния подобных систем на основе титана, имеющих эвтектоидное превращение.

Что касается остальных элементов VIII группы — палладия, платины и их аналогов, то в литературе нет сведений об их растворимости в титане. По соотношению атомных диаметров (табл. 3) они должны показывать значительную растворимость в титане. Непрерывный характер твердых растворов в этих системах будет отсутствовать из-за различия кристаллических структур титана и металлов групп палладия и платины.

2. Растворимость в титане элементов подгрупп B

Переходя к рассмотрению растворимости элементов подгрупп B в титане, нужно отметить следующее: как и в случае растворимости элементов подгрупп B в железе, никеле, хроме (элементы подгрупп A) [7, 8, 9] растворимость этих элементов в титане не полностью определяется приведенными выше условиями образования твердых растворов металлов. Они не во всех случаях являются достаточными для объяснения образования твердых растворов с титаном или отсутствия таковых. Повидимому, здесь имеет значение различное электронное строение атомов элементов этих подгрупп и титана и различный характер взаимодействия между валентными электронами в подобных системах. Поэтому во взаимодействии титана с этими элементами наиболее характерным является образование металлических соединений, а не твердых растворов значительной концентрации.



Фиг. 3. Диаграмма состояния системы Ti — Fe

Фиг. 4. Диаграмма состояния системы Ti — Zr

Элементы одной и той же группы, повидимому, и в этих случаях будут сохранять аналогичность во взаимодействии их с титаном. Так, например, имеющиеся в литературе сведения показывают [25], что титан с медью образует ограниченные твердые растворы с эвтектоидным превращением, напоминающим диаграмму состояния, приведенную на фиг. 3.

В системе титан — медь образуются соединения: Ti_2Cu, TiCu, Ti_2Cu_3 и $TiCu_3$. По взаимодействию с титаном аналогов меди, серебра и золота в литературе сведения отсутствуют. Можно предполагать, что они будут вести себя аналогично меди и давать также ограниченные твердые растворы и соединения с титаном.

Что касается металлов II группы цинка, кадмия и ртути, то они, являясь низкоплавкими металлами с низкой температурой кипения, при благоприятных с титаном отношениях атомных диаметров в условиях низких температур, не будут давать с титаном твердых растворов заметных концентраций. То же самое можно сказать относительно следующей группы (III гр.) низкоплавких металлов: галлия, индия и таллия. Они также, повидимому, не будут давать значительных областей твердых растворов с титаном.

Из элементов IV группы углерод имеет небольшой атомный диаметр. Это способствует образованию ограниченных твердых растворов типа внедрения и металлических соединений.

По имеющимся в литературе сведениям [26, 27, 28], углерод образует весьма ограниченные твердые растворы с α- и β-модификацией титана и карбид титана (TiC) переменного состава. Растворимость углерода в β-Ti составляет менее 0,25% (вес.), а в α-Ti она, повидимому, становится меньше 0,1 % (вес.).

Превращение этих модификаций в системе титан — углерод совершается по перитектоидной реакции. Диаграмма состояния системы Ti — C имеет вид, приведенный на фиг. 4 [28]. Здесь показаны перитектоидное превращение, переменный состав соединения карбида титана с температурой плавления его 3200°. Диаграмма состояния, приведенная на фиг. 4, является типичной и для систем титан — азот.

Система титан — кремний [29] характеризуется образованием ограниченных твердых растворов с β- и α-титаном и эвтектоидным превращением. Растворимость кремния в β-Ti при температуре эвтектики равна 3%, а в α-Ti равна 0,3%. В указанной системе установлены соединения Ti_5Si_3, TiSi и $TiSi_2$. Диаграмма состояния этой системы напоминает фиг. 3.

О взаимодействии титана с аналогом кремния германием нет литературных данных. По системам титан — олово и титан — свинец имеются некоторые сведения [30, 31, 32] о том, что эти металлы образуют с титаном небольшой концентрации твердые растворы [30].

По элементу V группы азоту имеются указания [27, 33, 34] на ограниченную его растворимость в α- и β-титане (~0,75%), перитектоидный характер превращений и образование тугоплавкого соединения нитрида титана (TiN). Диаграмма состояния этой системы будет аналогична приведенной на фиг. 4. О взаимодействии титана с фосфором, мышьяком и висмутом в литературе нет сведений. Возможно, они способны образовывать с титаном металлические соединения без значительных областей твердых растворов. Имеющиеся сведения по системе титан — сурьма [30, 35] не дают прямых ответов об образовании твердых растворов сурьмы в титане.

Растворимость кислорода в титане также является весьма ограниченной (не более 0,75% вес.) [36, 37, 38]. Диаграмма состояния этой системы со стороны титана является аналогичной диаграмме, приведенной на фиг. 4.

Что касается, взаимодействия титана с серой и с ее аналогами и галоидами, то, как было сказано выше, в этих системах, повидимому, отсутствуют твердые растворы и в них образуются только соединения ионного характера.

ВЫВОДЫ

1. Растворимость химических элементов периодической системы в титане имеет аналогичную последовательность, характерную для растворимости элементов в других металлах, как например: железе, никеле, хроме и др.

2. Образование твердых растворов или отсутствие таковых в двойных системах титана находится в связи с относительным сходством или различием химических свойств элементов, вытекающим из периодического закона Менделеева.

3. Металлы — аналоги титана (цирконий и гафний) или близко расположенные к нему металлы V и VI групп, имеющие небольшое различие атомных диаметров с изоморфной структурой, способны давать с титаном непрерывные твердые растворы.

4. Металлы, наиболее удаленные от титана, — элементы I и II групп и VIII группы в меньшей степени склонны к образованию твердых растворов. Большинство металлов I и II групп не взаимодействуют с титаном ни в жидком, ни в твердом состоянии и не образуют твердых растворов. Металлы VIII группы образуют только ограниченные твердые растворы.

5. Элементы с малым атомным диаметром (H, C, N, O) способны давать с титаном небольшой концентрации твердые растворы типа внедрения и образовывать соединения типа внедрения: гидриды, карбиды, нитриды и окислы титана.

6. Установленная последовательность в растворимости элементов в титане позволяет распространить ее на рассмотрение растворимости элементов в аналогах титана — цирконии и гафнии. Это облегчит общее представление о диаграммах состояния систем на основе циркония и гафния, подавляющее большинство которых является неизученным.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Лучинский, Химия титана, Госхимиздат, М., 1941.
2. Gmelin's Handbuch der anorg. Chem., System Number 41, Titan, 1951.
3. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Металлургиздат, М., 1952, стр. 244.
4. A. E. Van-Arkel, Reine Metalle, Berlin J. Springer, 1939.
5. J. Barkdale, Titanium, Ronald Press N. Y., 1949.
6. Н. В. Агеев, Доклады на совещании по теории металлических сплавов, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 38.
7. И. И. Корнилов, Доклады на совещании по теории металлических сплавов, Изд. АН СССР., М., 1952, стр. 77.
8. И. И. Корнилов, Железные сплавы, II., Твердые растворы железа, Изд. АН СССР, 1951.
9. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 5.
10. M. C. Guillan A. D., J. Inst. of Met. 79, 5, 371 (1951).
11. H. R. Ogden a. R. J. Jaffee, J. Inst. of Met. 79 338 (1951).
12. E. S. Bumps, H. D. Kessler, a. M. Hansen, J. Inst. of Met. 6, 610 (1952).
13. И. И. Корнилов, ДАН 73, № 3, 495 (1950).
14. P. Duwez, J. Inst. of Met., 5, 525 (1952).
15. J. D. Fast, J. of applied phys. 23, N 3, 350 (1952).
16. H. K. Andenstedt, J. R. Teguignot a. J. M. Raymer, Trans. Am. Soc. of Met. 44, 990 (1952).
17. M. Hansen, E. Kamen, H. Kessler a. D. McPherson, J. Inst. of Met. 3, 881 (1951).
18. D. J. Maykuth, H. B. Ogden a. R. J. Jaffee, J. Inst. of Met., 5, № 2, 238 1953.
19. F. B. Cuff, W. J. Grant, a. C. T. Floe, J. Inst. of Met. 4(8), 848 (1952).
20. P. Duwer, J. Inst. of Met. 3, № 9, 765 (1951).
21. D. J. Maykuth, H. R. Ogden a. R. J, Jaffee, J. Inst. of Met., 5, 2, 225 (1953).
22. R. J. VanThyne, H. D. Kessler a. M. Hansen, Trans. Am. Soc. of Met. 42, 974 (1952).
23. J. R. Long, E. T. Hayes, D. Root a. C. E. Armantrout, Bureau of Mines, Rep. of Inv. № 4463 (1949).
24. H. Margolin, E. Ence a. F. Nielsen, J. Inst. of Met., 5, 2, 243 (1953).
25. A. Joukainen, W. J. Grant a. C. F. Floe, J. Inst. of Met. 4, 7, 766 (1952).
26. Я. С. Уманский, Изв. сектора физико-химического анализа 16, вып. 1, 127 (1943).
27. R. J. Jaffee, H. Ogden a. D. Maykuth. J. Inst. of Met. 188, p. 1261 (1950).
28. M. Ostwald, Métaux et corrosion 27, 77 (1952).
29. M. Hansen, H. D. Kessler, a. D. Mc Pherson, Trans. Am. Soc. of Met. 44, 518 (1952).
30. C. M. Granighead, O. W. Simmon a. L. W. Eastwood, 188, № 3, 514 (1950).
31. P. Pietrokowsky, J. Inst. of Met. 4, 211 (1952).
32. H. Nowotny u. J. Pesl, Monatsh. 82, 336 (1951).
33. R. J. Jaffee, J. Inst. of Met. 1, 646 (1949).
34. L. D. Jaffe a. R. K. Pitler, J. Inst. of Met. 188, 11, 1496 (1950).
35. H. Nowotny u. J. Pesl, Monatsh. 82, 344 (1951).
36. E. S. Bumps, H- D. Kessler a. M. Hansen, Trans. of Am. Soc. for Met. 45, 1008 (1953).
37. P. Erlich, Z. anorg. Chem. 247, 53 (1951).
38. Th. Redden a. J. Field, Steel № 129, 21, 88 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

В. П. БЛИДИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ ХЛОРИДА ЛИТИЯ С ХЛОРИДАМИ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Известно, что хлорид лития при взаимодействии со многими хлоридами двухвалентных металлов дает различного типа двойные гидратные соли. Воскресенская и Янатьева [1] при исследовании системы $LiCl$ — $MgCl_2$ — — H_2O получили соль состава $LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. Бассет и Сандерсен [2] при изучении системы $LiCl$ — $CoCl_2$ — H_2O обнаружили несколько двойных солей типа $LiCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$, $7LiCl \cdot 2CoCl_2 \cdot 18H_2O$, $3LiCl \cdot 2CoCl_2 \cdot 6H_2O$, и в некотором интервале концентраций — твердые растворы. Исследованиями Бенрата [3] было установлено, что подобного же типа двойных солей $LiCl$ образует с хлоридами никеля и марганца. С другой стороны, исследованием системы $LiCl$ — $BeCl_2$ — H_2O Новоселовой и Сосновской [4] установлено, что двойных гидратных солей в данной системе не обнаружено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

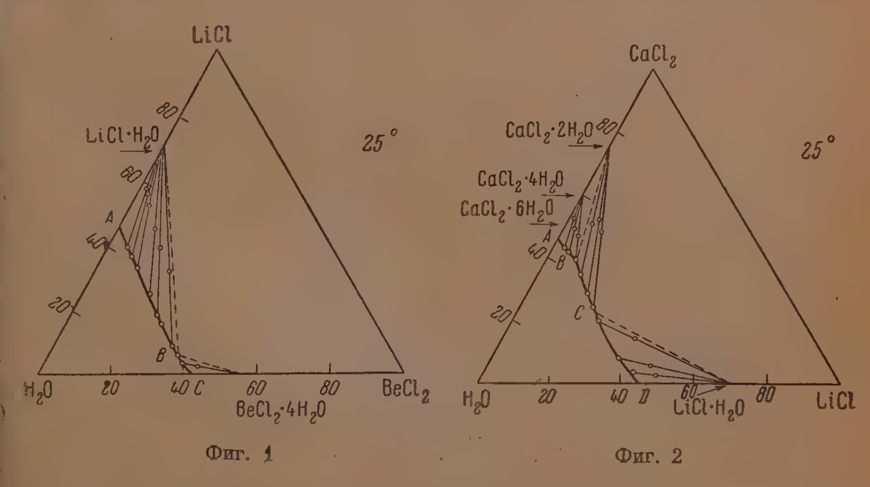
В качестве исходных веществ брались дважды перекристаллизованные соли марки х. ч. Хлор в зависимости от кислотности среды определялся как весовым методом, так и титрованием, по Мору, раствором $AgNO_3$. Бериллий осаждался в виде гидроокиси разбавленным раствором аммиака. Полученная гидроокись подсушивалась в платиновом тигле на горелке в пределах 1000—1100°. Кальций определялся осаждением в виде CaC_2O_4 с дальнейшим переводом в $CaCl_2$, который затем титровался раствором $AgNO_3$. Барий и стронций определялись весовым путем. Цинк и кадмий определялись трилонометрически с применением трилона Б [5]. Ртуть определялась объемным путем по методике описанной Коренманом [6]. При всех приемах в анализах литий определялся по разности из общей суммы хлоридов. Исследование растворимости систем проводилось в водном термостате с электрическим нагреванием. Температура поддерживалась до ±0,1° и регулировалась толуоловым терморегулятором. Определение растворимости солей проводилось в реакционном сосуде с затвором из вазелинового масла. При непрерывном помешивании и постоянной температуре раствор в сосуде выдерживался до наступления равновесия жидкой с твердой фазами, на что требовалось от 10 час. до 3 суток. Состав твердых фаз устанавливался методом «остатков» Шрейнемакерса. При графическом изображении равновесий на диаграммах, мы пользовались весовыми процентами. Совместная растворимость компонентов нами изучалась изотермически при 25 и 40°, за исключением системы $LiCl$ — $HgCl_2$ — H_2O, которая была изучена при 30°.

Изотермы 25 и 40° системы $LiCl$ — $BeCl_2$ — H_2O (табл. 1, фиг. 1). При исследовании данной системы обнаружено, что с добавлением $BeCl_2$ вязкость раствора увеличивалась и отстаивание жидкой фазы происходило долго; с увеличенными концентрациями раствора $LiCl$ вязкость уменьшалась и отстаивание жидкой фазы занимало небольшой промежуток времени.

Таблица 1

Количество в вес. %			Сумма солей в вес. %	Состав тверд. фазы в вес. %		Твердые фазы
LiCl	BeCl₂	H₂O		LiCl	BeCl₂	
Изотерма 25°						
45,95	—	54,05	45,95	—	—	$LiCl\cdot H_2O$
39,46	5,48	55,06	44,94	58,12	2,36	$LiCl\cdot H_2O$
37,07	7,92	55,01	44,99	56,60	3,17	$LiCl\cdot H_2O$
33,34	11,52	55,14	44,86	51,75	6,12	$LiCl\cdot H_2O$
25,27	18,66	56,13	43,87	45,94	10,08	$LiCl\cdot H_2O$
18,67	24,46	56,87	43,13	38,86	14,51	$LiCl\cdot H_2O$
15,63	27,41	56,96	43,04	36,43	18,20	$LiCl\cdot H_2O$
9,14	33,25	57,61	42,39	31,51	21,23	$LiCl\cdot H_2O$
6,20	36,07	57,73	42,27	—	—	$LiCl\cdot H_2O + BeCl_2\cdot 4H_2O$
2,18	39,65	58,17	41,83	1,62	44,26	$BeCl_2\cdot 4H_2O$
—	41,72	58,28	41,72	—	—	$BeCl_2\cdot 4H_2O$
Изотерма 40°						
48,98	—	52,02	47,98	—	—	$LiCl\cdot H_2O$
40,86	6,48	52,66	47,34	58,92	2,51	$LiCl\cdot H_2O$
37,67	9,56	52,76	47,24	56,80	4,02	$LiCl\cdot H_2O$
30,75	16,12	53,13	46,87	51,16	8,49	$LiCl\cdot H_2O$
23,52	22,23	54,25	45,75	44,42	12,60	$LiCl\cdot H_2O$
15,53	30,14	54,33	45,67	39,51	17,47	$LiCl\cdot H_2O$
7,34	38,02	54,63	45,37	34,10	22,46	$LiCl\cdot H_2O$
5,22	39,86	54,92	45,08	23,55	29,88	$LiCl\cdot H_2O$
2,14	42,91	54,95	45,05	—	—	$LiCl\cdot H_2O + BeCl_2\cdot 4H_2O$
—	44,12	55,88	44,12	—	—	$BeCl_2\cdot 4H_2O$

При сравнении результатов исследований изотермы системы при 0° Новоселовой и Сосновской [4] и наших видно, что с увеличением темпера-



Фиг. 1 Фиг. 2

туры ветвь кристаллизации (*BC*) хлористого бериллия уменьшается и, соответственно, ветвь (*AB*) кристаллизации хлористого лития увеличивается. Таким образом, высаливающая способность $BeCl_2$ по отношению к LiCl с повышением температуры увеличивается. Если в изученных нами системах $LiCl — NaCl — H_2O$ и $LiCl — KCl — H_2O$ [7] хлорид лития

Таблица 2

Количество в вес. %			Сумма солей в вес. %	Состав твердой фазы в вес. %		Твердая фаза
LiCl	$CaCl_2$	H_2O		LiCl	$CaCl_2$	
Изотерма 25°						
45,98	—	54,02	45,98	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
42,47	30,8	54,45	45,55	48,53	2,46	
36,66	8,02	55,32	44,68	45,44	5,21	
24,64	19,48	58,88	44,12	37,31	14,12	
20,51	24,72	54,77	45,23	11,02	48,15	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$
17,22	23,31	54,47	45,53	8,96	51,64	
12,13	34,97	52,90	47,10	7,68	50,31	
8,30	39,23	52,47	47,53	5,51	47,23	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$
5,45	41,62	52,93	47,07	3,44	49,54	
3,78	42,54	58,68	46,32	2,46	52,62	
—	46,15	53,85	46,15	—	—	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
Изотерма 40°						
47,98	—	52,02	47,98	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
44,01	6,13	49,56	50,14	55,46	3,50	
39,08	12,12	48,80	51,20	52,59	7,03	
34,12	20,30	45,58	54,42	48,12	12,47	
29,46	27,58	42,96	57,04	43,80	18,81	
28,05	29,54	42,41	57,59	—	—	$CaCl_2 \cdot 2H_2O + LiCl \cdot H_2O$
26,63	30,82	42,55	57,45	17,24	46,58	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$
23,87	32,35	43,78	56,22	15,31	47,56	
17,48	38,06	44,46	55,54	13,17	47,94	
13,27	42,18	44,55	55,45	9,96	49,50	
5,41	50,19	44,40	55,60	5,04	52,76	
2,54	53,10	44,36	55,64	—	—	$CaCl_2 \cdot 4H_2O + CaCl_2 \cdot 2H_2O$
1,67	54,20	44,13	55,87	1,48	55,31	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$
—	55,84	44,16	55,84	—	—	

играет роль высаливающего фактора, то в данной системе он не имеет такого значения. Следует отметить, что в данной системе химических соединений не образуется, в то время как в отсутствие растворителя, по данным Шмидта [8], в системе LiCl— $BeCl_2$ образуется соединение типа $2LiCl \cdot BeCl_2$, которое плавится с разложением.

Изотермы 25 и 40° системы LiCl — $CaCl_2$ — H_2O (табл. 2, фиг. 2). Образование вязких растворов в этой системе затрудняло отбор проб и достижение равновесия. Водные растворы хлористого кальция обладают большой склонностью к образованию пересыщенных растворов. Достижение равновесия в системе заканчивалось в течение 3 суток; процесс отстаивания жидкой фазы проходил на протяжении 1—3 час., в зависимости от концентрации хлористого кальция. Растворы со значительным содержанием хлористого лития отстаиваются гораздо быстрее.

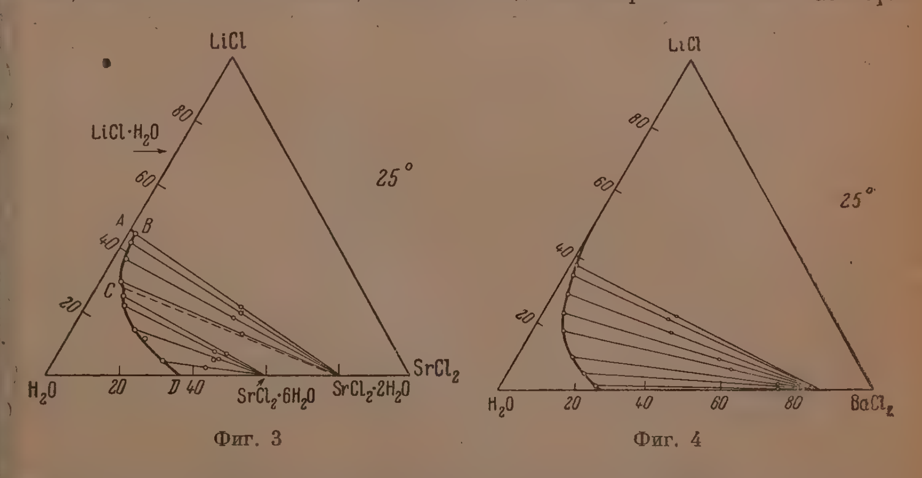
На фиг. 2 видим три ветви: *AB* — ветвь кристаллизации $CaCl_2 \cdot 4H_2O$; *BC* — ветвь кристаллизации $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и *CD*— ветвь моногидрата хлористого лития. Участок ветви $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ при всех тонкостях работы остался нами невыясненным. Данные изученных изотерм явно указывают, что LiCl в этой системе играет роль дегидратирующего фактора. Аналитические данные изотермы 40°, как и для других систем, на диаграмму не наносились, поскольку наблюдается полная аналогия в кристаллизации соответствующих компонентов с данными изотерм при 25°.

Изотермы 25 и 40° системы LiCl — $SiCl_2$ — H_2O (табл. 3, фиг. 3). В химическом отношении хлорид кальция сходен с хлоридом стронция. По-

Таблица 3

№ точек	Количество в вес. %			Сумма солей в вес. %	Состав твердой фазы в вес. %		Твердая фаза
	LiCl	$SrCl_2$	H_2O		LiCl	$SrCl_2$	
				Изотерма 25°			
1	45,95	—	54,05	45,95	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
2	44,82	1,48	53,70	46,30	21,74	42,62	$SrCl_2 \cdot 2H_2O$
3	41,54	2,36	56,10	43,90	19,88	43,86	
4	37,12	3,07	59,81	40,19	17,47	42,51	
5	29,48	4,95	65,57	34,43	13,23	47,02	
6	25,49	8,51	66,00	34,00	8,12	45,13	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$
7	22,51	10,62	66,87	33,13	7,98	42,18	
8	14,72	17,53	67,75	32,25	4,09	44,46	
9	11,89	21,14	66,97	33,03	3,50	44,37	
10	5,48	28,03	66,49	33,51	2,61	42,50	
11	—	36,79	63,21	36,79	—	—	
				Изотерма 40°			
1	47,98	—	52,02	47,98	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
2	47,01	0,98	52,01	47,99	—	—	$LiCl \cdot H_2O + SrCl_2 \cdot 2H_2O$
3	46,22	1,65	52,13	47,87	29,04	31,48	$SrCl_2 \cdot 2H_2O$
4	38,67	3,26	58,07	41,93	22,54	34,70	
5	31,73	5,84	62,43	37,57	17,25	37,82	
6	25,14	9,98	64,88	35,12	14,48	39,20	
7	17,80	19,25	62,95	37,05	6,60	44,06	$SrCl_2 \cdot 2H_2O + SrCl_2 \cdot 6H_2O$
8	11,66	25,73	62,61	37,39	4,97	45,10	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$
9	6,05	32,12	61,83	38,17	2,61	47,54	
10	2,40	36,37	61,23	38,77	1,23	48,69	
11	—	40,12	59,88	40,12	—	—	

следний обладает меньшей растворимостью и имеет меньшее число гидратов, чем $CaCl_2$. В частности, $SrCl_2 \cdot 4H_2O$ до сих пор неизвестен. Растворы



Фиг. 3 Фиг. 4

не обладали большой вязкостью и не давали пересыщенных состояний; отстаивание жидкой фазы происходило за короткий промежуток времени. На фиг. 3 имеется три ветви: *AB* — ветвь (незначительная) кристаллизации $LiCl \cdot H_2O$; *BC* — ветвь кристаллизации $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ и *CD* — ветвь $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. В этой системе хлорид лития дегидратирует гексагидрат хло-

Таблица 4

Количество в вес. %			Сумма солей в вес. %	Состав твердой фазы в вес. %		Твердая фаза
LiCl	$BaCl_2$	H_2O		LiCl	$BaCl_2$	
Изотерма 25°						
45,95	—	54,05	45,95	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
34,12	1,52	64,36	35,64	21,23	33,82	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
28,91	3,02	68,07	31,93	17,64	36,48	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
23,34	5,54	71,12	28,88	9,15	53,47	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
17,48	8,28	74,24	25,76	6,04	58,54	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
10,15	14,32	75,53	24,47	3,48	64,92	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
5,16	20,13	74,71	25,29	1,03	71,06	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
1,52	24,56	73,92	26,08	0,28	72,37	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
—	26,75	73,25	26,75	—	—	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$

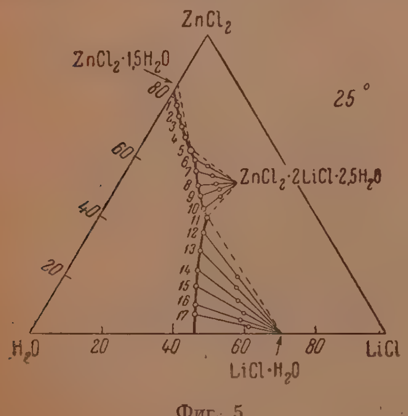
рида стронция, который теряет две молекулы воды и переходит в бигидрат, и в то же время LiCl действует как высаливающий фактор.

Изотерма 25° системы LiCl — $BaCl_2$ — H_2O (табл. 4, фиг. 4). Данная система изучалась при 25°, так как при повышенных температурах в умеренных концентрациях хлористого лития последний выпадает в осадок.

Как видно из фиг. 4, в системе мы имеем одну ветвь кристаллизации хлористого бария. Это является показательным для тех систем, в которых один из компонентов играет роль сильного высаливающего фактора по отношению к другому компоненту в различных растворителях. Ветвь хлористого лития при исследовании оказалась неуловимой.

Изотермы 25 и 40° системы LiCl — $ZnCl_2$ — H_2O (табл. 5, фиг. 5). Равновесие в системе устанавливалось в течение продолжительного времени (3—4 суток) и твердая фаза в поле кристаллизации хлорида цинка представляла собой вязкую сиропообразную массу.

Из фиг. 5 видно, что изотерма растворимости хлористых солей лития и цинка состоит из трех ветвей; первая ветвь от точки *1—5* отвечает кристаллизации $ZnCl_2 \cdot 1{,}5H_2O$. Состав твердых фаз на этой ветви совпадал с составом жидкой фазы, а поэтому точки состава твердой фазы не наносились. Основные точки твердой фазы контролировались при помощи микроскопа. В точке *5* на границе образования химического соединения было отмечено полное застывание системы, подобно тому, как это наблюдается в эвтектических точках систем при низких температурах. В этой точке жидкая фаза превратилась в сплошную студнеобразную массу. Затем при небольшом добавлении насыщенного раствора LiCl наблюдалось разделение жидкой и твердой фаз. Вторая ветвь (точки *6—10*) отвечает соединению типа $ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2{,}5\,H_2O$. Лучи, связывающие фигуративные точки растворов и «сухие» остатки от точек *6—10*, сливаются на линии истинной твердой фазы в точке, отвечающей вышеуказанной двойной



Фиг. 5

Таблица 5

Количество в вес. %			Сумма солей в вес. %	Состав твердой фазы в вес. %		Твердая фаза
LiCl	$ZnCl_2$	H_2O		LiCl	$ZnCl_2$	
Изотерма 25°						
—	81,20	18,80	81,20	—	—	
3,65	76,18	20,17	79,83	3,58	76,21	
6,25	72,46	21,29	78,71	—	—	$ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O$
9,10	68,23	22,67	77,33	9,40	68,34	
11,28	65,30	23,42	76,58	—	—	
14,71	60,62	24,67	75,33	15,17	61,89	$ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O + ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$
17,36	58,42	24,22	75,78	22,10	56,14	
20,05	53,86	26,09	73,91	25,07	52,53	
23,46	49,61	26,93	73,07	27,26	50,11	$ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$
25,27	46,48	28,25	71,75	29,59	48,06	
29,12	41,40	29,48	70,52	30,71	46,12	
30,51	38,87	30,62	69,38	—	—	$ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O + LiCl \cdot H_2O$
32,47	33,48	34,05	65,95	19,18	49,10	
34,60	27,20	38,20	61,80	15,10	50,92	
36,50	20,90	42,60	54,40	15,41	50,18	
39,19	15,18	45,63	54,37	6,89	56,46	$LiCl \cdot H_2O$
41,43	9,17	49,40	50,60	4,53	57,15	
43,20	5,64	51,16	48,84	2,62	59,60	
45,95	—	54,05	45,95	—	—	
Изотерма 40°						
—	81,86	18,14	81,86	—	—	
4,21	77,13	18,66	81,34	4,30	77,26	
10,46	69,50	20,04	79,96	10,26	69,71	$ZnCl_2$
15,48	64,31	20,21	79,79	16,14	65,67	
19,56	60,07	20,37	79,63	20,12	61,10	$ZnCl_2 + ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$
20,62	57,48	21,90	78,10	27,18	54,50	$ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$
29,60	43,42	26,98	73,02	—	—	$ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O + LiCl \cdot H_2O$
30,16	39,60	30,24	69,76	47,13	23,32	
30,68	25,16	44,16	55,84	52,26	13,10	
41,65	12,90	45,45	54,55	59,34	4,62	$LiCl \cdot H_2O$
47,98	—	52,02	47,98	—	—	

соли. Участок кривой растворимости от точки *11* до точки *17* соответствует выделению в твердую фазу моногидрата хлористого лития. Те же три ветви мы имеем и при 40°.

Полученное соединение $ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$ по внешнему габитусу подходит к кристаллам ромбической сингонии (фиг. 6) и обладает сильной гигроскопичностью. В эксикаторе над серной кислотой и даже над фосфорным ангидридом кристаллы трудно поддаются высушиванию; в спирте легко растворяются и на воздухе легко оводняются. Для обоснования состава полученного соединения нами готовился синтетический раствор, который приблизительно отвечал соединению, и его изотермически под разрежением подвергали испарению. Первые выпавшие кристаллы быстро отбирались и высушивались в эксикаторе над серной кислотой. При анализе кристаллов были получены следующие данные:

Найдено %: $ZnCl_2$ 50,56; LiCl 32,47; H_2O 16,97.
$ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$. Вычислено %: $ZnCl_2$ 51,22; LiCl 31,87; H_2O 16,91.

Изотерма в 40° подтвердила наличие полученного соединения при 25°. Хлорид лития от начальной точки своей растворимости, вплоть до образования соединения, в небольшой степени изменяет растворимость в присутствии возрастающих количеств $ZnCl_2$.

Изотермы 25 и 40° системы $LiCl - CdCl_2 - H_2O$ (табл. 6, фиг. 7). Повышение концентрации хлорида кадмия приводило к повышению вяз-

Таблица 6

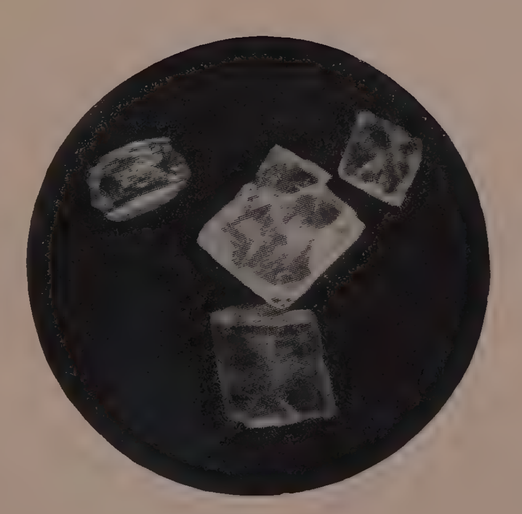
Количество в вес. %			Сумма солей в вес. %	Состав твердой фазы в вес. %		Твердая фаза
LiCl	$CdCl_2$	H_2O		LiCl	$CdCl_2$	
Изотерма 25°						
45,95	—	54,05	45,95	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
44,20	2,02	53,78	46,22	55,40	1,62	
42,31	6,48	51,21	48,79	53,54	3,25	
41,43	9,63	48,94	51,06	53,26	5,24	
39,61	13,00	47,39	52,61	—	—	$LiCl \cdot H_2O + LiCl \cdot CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$
37,60	15,14	47,26	52,74	26,12	44,38	$LiCl \cdot CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$
32,68	18,96	48,36	51,64	22,95	47,53	
28,12	24,04	47,84	52,16	20,84	50,61	
25,07	27,80	47,13	52,87	21,16	50,47	$LiCl \cdot CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$
19,96	34,25	45,79	54,21	17,83	52,60	
17,40	37,68	44,92	55,08	16,10	55,37	
14,28	42,55	43,17	56,83	15,48	56,86	
12,63	46,07	41,30	58,70	13,68	58,74	
10,54	49,12	40,34	59,66	—	—	$CdCl_2 \cdot 2,5H_2O + LiCl \cdot CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$
7,20	52,51	40,29	59,71	4,10	66,15	$CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$
3,12	55,82	41,06	58,94	1,79	69,53	
—	59,48	40,52	59,48	—	—	
Изотерма 40°						
47,98	—	52,02	47,98	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
45,35	4,26	50,39	49,61	56,23	2,50	
39,74	15,30	44,96	55,04	54,05	8,22	
38,86	18,12	43,02	56,98	—	—	$LiCl \cdot H_2O + LiCl \cdot CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$
37,50	19,51	42,99	57,01	25,02	47,43	$LiCl \cdot CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$
28,13	28,39	43,48	56,52	20,18	53,07	
17,38	39,67	42,95	57,05	17,34	56,70	
15,57	42,20	42,23	57,77	—	—	$CdCl_2 \cdot H_2O + LiCl \cdot CdCl \cdot 2,5H_2O$
13,08	45,15	41,77	58,23	5,43	71,48	$CdCl_2 \cdot H_2O$
4,28	55,47	40,25	59,75	2,25	73,59	
—	62,14	37,86	62,14	—	—	

кости растворов, а при увеличении концентрации в растворе LiCl ускорялся процесс отстаивания жидкой фазы. Такое явление имело место и в предыдущей системе. На фиг. 7 мы имеем три ветви : *AB* — ветвь кристаллизации моногидрата хлористого лития; *BC* — ветвь кристаллизации химического соединения типа $LiCl \cdot CdCl_2 2,5H_2O$ и *CD* — ветвь кристаллизации соответствующего гидрата хлористого кадмия. Ветвь кристаллизации химического соединения при 40° уменьшается.

Подобно указанным выше приемам получения кристаллов $ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$ мы также получили хорошо образованные про-



Фиг. 6



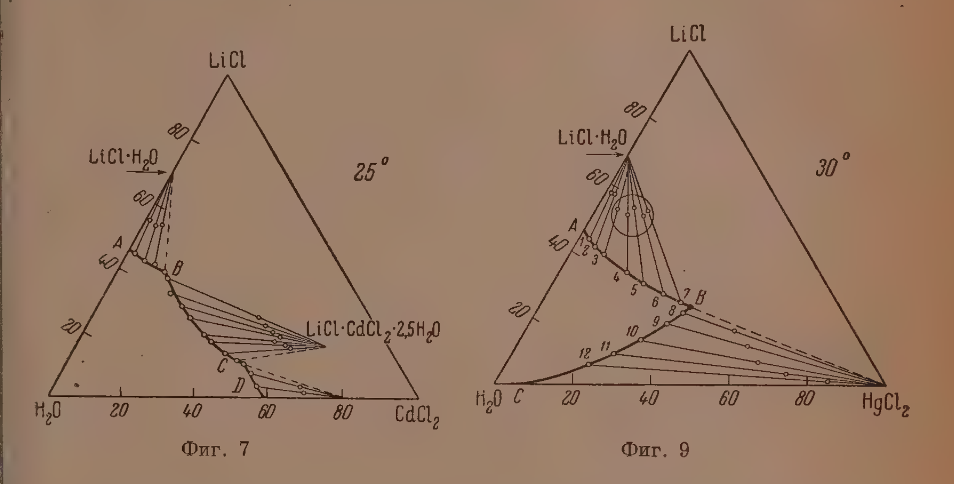
Фиг. 8

зрачные кристаллы химического соединения типа $LiCl \cdot CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ (фиг. 8), которые в спирте разлагаются на свои составные компоненты.

Полученное соединение при стоянии на воздухе разлагается, но более медленно, чем аналогичное соединение с хлоридом цинка. При анализе кристаллов были получены следующие данные:

Найдено %: LiCl 14,95; $CdCl_2$ 66,87; H_2O 18,22
$LiCl \cdot CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, Вычислено %: LiCl 15,66; LdCl 67,71; H_2O 16,63

По внешнему габитусу кристаллы относятся к моноклинной сингонии, которая характерна для $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$.



Фиг. 7 Фиг. 9

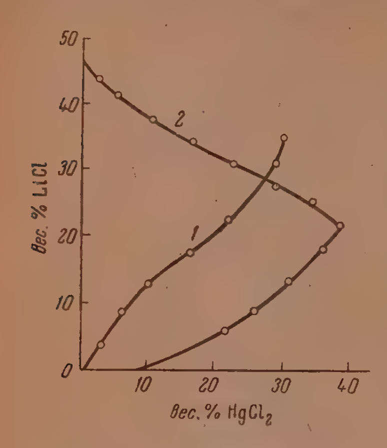
Изотерма 30° системы $LiCl—HgCl_2—H_2O$ (табл. 7, фиг. 9). Растворимость галоидных соединений ртути при 25° в присутствии хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов изучалась Герцем и Паулем [9]. Осаждение ионов ртути авторы проводили сероводородом. Хлор оттитровывали азотнокислым серебром в присутствии хромата калия как индикатора. Такая

Таблица 7

Количество в вес. %			Сумма солей в вес. %	Состав твердой фазы в вес. %		Твердая фаза
LiCl	$HgCl_2$	H_2O		LiCl	$HgCl_2$	
47,16	—	52,84	47,16	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
44,05	2,53	53,42	46,58	57,83	1,46	
41,48	5,61	52,91	47,09	57,12	3,06	
38,47	9,62	51,91	48,09	53,16	5,54	
34,10	16,07	49,83	50,17	51,25	9,13	
30,39	22,50	47,11	52,89	53,28	10,20	
27,03	29,24	43,73	56,27	50,17	14,32	
23,90	36,08	40,02	59,98	52,18	15,74	
22,70	38,05	39,25	60,75	—	—	$LiCl \cdot H_2O + HgCl_2$
21,66	37,80	40,54	59,46	16,47	53,06	$HgCl_2$
18,21	35,29	46,50	53,50	11,35	54,13	
14,07	31,22	54,71	45,29	7,60	63,54	
8,60	25,53	65,87	34,13	3,24	73,09	
5,36	21,75	72,89	27,11	1,86	84,47	
—	6,92	93,08	6,92	—	—	

методика анализа нами проводилась, в результате чего мы получали пониженные данные, а поэтому сочли наиболее правильным проводить анализ ионов ртути по Коренману [6], а хлор определять только весовым путем.

По данным Герца и Пауля, растворимость $HgCl_2$ с 2,65% повышается до 30,62% при содержании 35,27% LiCl. По нашим данным, растворимость $HgCl_2$ с 6,92% повышается до 38,05% при содержании 22,70% LiCl в растворе. Повышение растворимости $HgCl_2$ было отмечено упомянутыми авторами и в присутствии галоидов других щелочных и щелочно-земельных металлов, что можно объяснить образованием химических соединений. Мы проводили анализ жидкой и твердой фаз, но установить образование соединений не удалось. Герц и Пауль указывают, что в осадках не было получено никаких комплексных солей. Нам кажется что такое аномальное явление с растворимостью $HgCl_2$ можно объяснить тем, что последняя образует с хлоридами металлов непрочные комплексные соединения в растворах.



Фиг. 10. *1* — по данным Герца и Пауля при 25°; *2* — по нашим данным при 30°

На фиг. 9 мы имеем две ветви: *AB* — ветвь кристаллизации хлорида лития и *BC* — ветвь кристаллизации хлорида ртути. Характерно отметить, что в точках 3—7 наблюдалось всплывание твердой фазы, которая при длительном перемешивании постепенно опускалась на дно реакционного сосуда. Это объясняется тем, что плотность раствора в небольшой степени превышала плотность LiCl. Так, например, измеренная нами плотность жидкой фазы точки 7 равна 2,077, а плотность LiCl равна 2,074.

На фиг. 10 представлены кривые ликвидус системы LiCl — $HgCl_2$ — — H_2O. Кривая *1* предусматривает данные Герца и Пауля при 25° и кривая *2* отражает наши данные при 30°. Как видно, растворимость $HgCl_2$ с повышением температуры и увеличением LiCl до определенных концентраций увеличивается.

ВЫВОДЫ

1. Изотермическим методом изучены водные тройные системы хлорида лития с хлоридами металлов второй группы.

2. В системах LiCl — $BeCl_2$ — H_2O, LiCl — $CaCl_2$ — H_2O, LiCl— —$SrCl_2$ — H_2O и LiCl — $BaCl_2$ — H_2O химические соединения между компонентами не образуются.

3. В системах LiCl — $ZnCl_2$ — H_2O и LiCl—$CdCl_2$ — H_2O найдены химические соединения $ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2{,}5H_2O$ и $LiCl \cdot CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$.

4. В системе LiCl — $HgCl_2$ — H_2O наблюдается повышенная растворимость $HgCl_2$ в присутствии LiCl. Химических соединений между компонентами не обнаружено.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступила
11.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Воскресенская, О. К. Янатьева, Изв. АН СССР (серия хим.) 1937, № 1, 97.
2. Н. Basset a. J. Sandersen, J. Chem. Soc. 1932, 1855.
3. Н. Benraht, Z. anorg. Chem. 220, 145 (1934).

4. А. В. Новоселова, И. Г. Сосновская, ЖОХ 21, 813 (1951),
5. J. Banks, Analyst, 77, 918 (1952).
6. И. М. Коренман, Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, М. 1949, стр. 233.
7. В. П. Блидин, ДАН 88, № 3, 457 (1953).
8. Schmidt, Ann. Chim. (10), 1, 367 (1929).
9. W. Herz u. Paul, Z. anorg. Chem. 82, 4 (1913).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ и П. Г. КНОЛЬ

СИНТЕЗ АРИЛСТИБИНОВЫХ КИСЛОТ ЧЕРЕЗ ДВОЙНЫЕ ДИАЗОНИЕВЫЕ СОЛИ ПЯТИХЛОРИСТОЙ СУРЬМЫ

Двойные диазониевые соли пятихлористой сурьмы, синтезированные одним из нас [1], могут служить источником получения различных типов сурьмяноорганических соединений. Так, ранее показано [2], что при разложении двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы порошком железа с высокими выходами образуются соединения типа Ar_2SbCl_3 и Ar_3SbCl_2 по следующим уравнениям:

$$2ArN_2Cl \cdot SbCl_5 + 3Fe \rightarrow Ar_2SbCl_3 + 2N_2 + SbCl_3 + 3FeCl_2. \quad (1)$$

$$3ArN_2Cl \cdot SbCl_5 + 5Fe \rightarrow Ar_3SbCl_2 + 3N_2 + 2SbCl_3 + 5FeCl_2. \quad (2)$$

В настоящей работе показано, что при разложении двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы полухлористой медью образуются арилстибиновые кислоты. Синтез арилстибиновых кислот проводился в три стадии: 1) получение двойных диазониевых солей хлорного железа, 2) получение двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы и 3) разложение двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы.

Получение двойных диазониевых солей хлорного железа проводилось по методике, разработанной одним из нас и Кочешковым [3], с небольшими изменениями, указанными в экспериментальной части. Впервые полученные соединения этого типа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Двойные диазониевые соли хлорного железа

Формула	Т. пл. (разл.) в °C	Цвет	Выход в % от теорет.
o-$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	70	Желтый	54
p-$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	78	„	63
o-$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	56	„	45
p-$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	40	„	67
2,4-$(CH_3)_2C_6H_3N_2Cl \cdot FeCl_3$	45—46	„	80
p-$CNSC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	88	„	30
α-$C_{10}H_7N_2Cl \cdot FeCl_3$	75—77	„	73
β-$C_{10}H_7N_2Cl \cdot FeCl_3$	78—79	„	87
p,p'-$FeCl_3 \cdot ClN_2C_6H_4 - C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	97—98	„	86
Br—C₆H₂(Br)(CH₃)—$N_2Cl \cdot FeCl_3$ (Br, CH_3 в орто-положениях)	84	„	95
Br—C₆H₃(Br)(NO_2)—$N_2Cl \cdot FeCl_3$ (Br, NO_2 в орто-положениях)	45—46	„	50

Синтез двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы проводился по методике, описанной одним из нас [1]. Впервые получены двойные соли: соль пятихлористой сурьмы и хлористого 4,6-дибром-2-метилфенилдиазония (т. пл. 138°, выход 93%), соль пятихлористой сурьмы и хлористого *p*-метоксифенилдиазония (т. пл. 129°, выход 59%), соль пятихлористой сурьмы и хлористого *o*-этоксифенилдиазония (т. пл. 110°, выход 33%), соль пятихлористой сурьмы и хлористого *p*-этоксифенилдиазония (т. пл. 106°, выход 86%).

Разложение двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы протекает в среде ацетона по следующему уравнению:

$$ArN_2Cl \cdot SbCl_5 + Cu_2Cl_2 \rightarrow ArSbCl_4 + N_2 + 2CuCl_2.$$

Четыреххлористая арилсурьма гидролизовалась водным раствором щелочи и выделялась в виде арилстибиновой кислоты.

Влияние условий реакции на выход вещества было подробно исследовано в случае синтеза фенилстибиновой кислоты. Результаты опытов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние условий реакции на выход фенилстибиновой кислоты

Количество $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_5$ в г	Количество Cu_2Cl_2 в г	Количество растворителя в мл	Температура реакции в °C	Продолжительность реакции в час.	Выход фенилстибиновой кислоты	
					в г	в % от теорет.
10	15	Ацетон (100)	25	6	2,6	37
20	43	» (90)	25	44	2,4	17
5	20	» (60)	56	2	0,8	22
5	10	» (60)	25	4	1,2	34
5	10	Метанол (60)	30	24	0,25	7
5	8	Хлороформ (100)	25	96	0,22	6
5	8	Ледяная уксусная кислота (60)	25	96 (из них 4 час. при 60°)	0,1	3
5	8	Диоксан (50)	25	8	0,6	17
4,3	8	Метилацетат (50)	25	5	1,2	39

Из табл. 2 видно, что оптимальные условия для синтеза фенилстибиновой кислоты заключаются в разложении двойной диазониевой соли пятихлористой сурьмы двух-трехкратным избытком полухлористой меди при 25—30° (в течение 4—5 час.) в среде ацетона или метилацетата.

Результаты синтеза некоторых других арилстибиновых кислот [4] сведены в табл. 3 (в скобках указаны выходы тех же веществ, получаемых по реакции Шмидта).

Описываемая реакция разложения двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы в ряде случаев (фенил-, *p*-толил, -*p*-иодфенил-, *p*-нитрофенил- и β-нафтилстибиновые кислоты) может успешно конкурировать с методом Шмидта [5]. Выходы фенил,- *p*-иодфенил-, *p*-нитрофенил- и *p*-толилстибиновых кислот, получаемых через двойные диазониевые соли пятихлористой сурьмы, не уступают выходам, достигаемым в методе Шмидта. Выход β-нафтилстибиновой кислоты, получаемой разложением $ArN_2Cl \cdot SbCl_5$, в 4 раза превышает выход этого вещества при получении его по реакции Шмидта. В то же время при синтезе арилстибиновых кислот через $ArN_2Cl \cdot SbCl_5$, в противоположность синтезу по методу Шмидта, не приходится сталкиваться с обильным пенообразованием (и, следователь-

Таблица 3

Выход арилстибиновых кислот

Формула	Выход в % от теорет.
$C_6H_5SbO(OH)_2$	39 (40—60)
p-$CH_3C_6H_4SbO(OH)_2$	30 (40)
2,4-$(CH_3)_2C_6H_3SbO(OH)_2$	14 —
o-$O_2NC_6H_4SbO(OH)_2$	1 —
m-$O_2NC_6H_4SbO(OH)_2$	6 —
p-$O_2NC_6H_4SbO(OH)_2$	12 (11)
o-$ClC_6H_4SbO(OH)_2$	1 —
p-$ClC_6H_4SbO(OH)_2$	5 (38)
p-$BrC_6H_4SbO(OH)_2$	1 (14)
p-$JC_6H_4SbO(OH)_2$	9 (5)
p-$CH_3OC_6H_4SbO(OH)_2$	4 (31)
o-$C_2H_5OC_6H_4SbO(OH)_2$	4 —
p-$C_2H_5OC_6H_4SbO(OH)_2$	3 —
α-$C_{10}H_7SbO(OH)_2$	4 —
β-$C_{10}H_7SbO(OH)_2$	8 (2)

но, с громадными объемами реакционных сосудов) и трудно фильтрующимися осадками.

Исследование побочных продуктов реакции показало, что, наряду с арилстибиновыми кислотами, образуются продукты замещения диазогруппы на галоид. Так, после разложения двойной соли пятихлористой сурьмы и хлористого p-иодфенилдиазония был выделен p-хлориодбензол. В соответствующих случаях были выделены o-нитрохлорбензол, 2-хлор-3, 5-дибромтолуол и др. Продукты замещения диазогруппы на водород практически не образуются. Это обстоятельство позволяет сделать заключение, что исследованная нами реакция носит гомолитический, но не свободно-радикальный характер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение двойных диазониевых солей хлорного железа

Опыты проводились в условиях, указанных Кочешковым и Несмеяновым [3], с небольшими изменениями. Последние заключались в том, что хлорное железо (тройной избыток) растворялось в минимальном количестве воды при 50—60°, после чего раствор охлаждался до —5° и приливался к холодному раствору диазотированного амина. Двойная диазониевая соль хлорного железа осаждалась прибавлением при перемешивании концентрированной HCl. По этой методике осаждение двойной соли легко происходит уже при температурах от 0 до 5°. Полученные двойные соли высушиваются на воздухе и, в случае необходимости, очищаются переосаждением эфиром из ацетона.

При помощи этой методики впервые получены следующие двойные соли: хлорного железа и хлористого o-метоксифенилдиазония (т. пл. 70°, выход 54%); хлорного железа и хлористого p-метоксифенилдиазония (т. пл. 78°, выход 63%); хлорного железа и хлористого o-этоксифенилдиазония (т. пл. 56°, выход 45%); хлорного железа и хлористого p-этоксифенилдиазония (т. пл. 40°, выход 67%); хлорного железа и хлористого m-ксилилдиазония (т. пл. 45—46°, выход 80%); хлорного железа и хлористого p-роданфенилдиазония (т. пл. 88°, выход 30%); хлорного железа и хлористого β-нафтилдиазония (т. пл. 75—77°, выход 73%); хлорного железа и хлористого α-нафтилдиазония (т. пл. 78—79°, выход 87%); хлорного железа и диазотированного бензидина (т. пл. 97—98°, выход 86%); хлорного

железа и хлористого 4,6-дибром-2-метилфенилдиазония (т. пл. 84°, выход 95%); хлорного железа и хлористого 4,6-дибром-2-нитрофенилдиазония (т. пл. 45—46°, выход 50%). Все двойные соли — кристаллические вещества желтого цвета, плавящиеся с разложением (двойная соль хлорного железа и диазотированного бензидина плавится со взрывом). Вещества (за исключением немногих) устойчивы при хранении на воздухе в течение нескольких недель.

2. Получение двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы

Получение проводилось по методике, разработанной одним из нас [1]. Впервые синтезированы следующие вещества: двойная соль пятихлористой сурьмы и хлористого 4,6-дибром-2-метилфенилдиазония, выход 93%; бесцветные кристаллы, т. пл. 138° с разложением.

Найдено %: N 4,91; 4,89
$CH_3Br_2C_6H_2N_2Cl \cdot SbCl_5$. Вычислено %: N 4,57

Двойная соль пятихлористой сурьмы и хлористого *p*-метоксифенилдиазония; выход 59%; розоватые кристаллы, т. пл. 129° с разложением.

Найдено %: N 6,53; 6,43
$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_5$. Вычислено %: N 6,44

Двойная соль пятихлористой сурьмы и хлористого *o*-этоксифенилдиазония; выход 33%, розоватые кристаллы, т. пл. 110° с разложением.

Найдено %: N 6,25; 6,24
$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_5$. Вычислено. %: N 6,23

Двойная соль пятихлористой сурьмы и хлористого *p*-этоксифенилдиазония; выход 86%; розоватые кристаллы, т. пл. 106 ° с разложением.

Найдено %: N 6,07; 6,17
$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_5$. Вычислено %: N 6,23

При синтезе трех последних веществ наблюдаются некоторые осложнения: при высаживании в обычных условиях [1] вещества эфиром осадок не выпадает; вместо этого образуются два слоя — маслянистый и эфирный. Реакционная смесь (оба слоя) испарена под тягой, сухой остаток переосажден эфиром из ацетона для очистки от хлорного железа. Еще более чистые двойные соли в случае алкоксифенильных радикалов получаются при переосаждении их концентрированной соляной кислотой из метилового спирта.

3. Синтез арилстибиновых кислот

Синтез фенилстибиновой кислоты. а) 10 г двойной соли хлористого фенилдиазония (0,0228 мол.) смешаны с 15 г полухлористой меди (0,09 мол.). Смесь помещена в колбу, залита 100 мл ацетона* и перемешивалась 6 час. при 25°. Растворитель отогнан, остаток растерт с 80 мл 5 *N* NaOH. Спустя 2 часа нерастворившийся осадок отфильтрован и промыт 5*N* NaOH. Фильтрат подкислен 5*N* HCl (по конго). Выпавшая фенилстибиновая кислота отфильтрована, хорошо промыта водой и высушена при 80—90°. Выход 2,6 г (37% от теорет.). Вещество растворено в концентрированной соляной кислоте и прибавлением раствора пиридина в соляной кислоте превращено в пиридиновый комплекс $C_6H_5SbCl_4 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$ с т. пл. 133° (после кристаллизации из спирта). Литературные данные [6]: т. пл. 139°.

---

* Применялся однократно перегнанный продажный ацетон.

Найдено %: N 3,40; 3,42
$C_6H_5SbCl_4 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$. Вычислено %: N 3,07

Полученная фенилстибиновая кислота была также переведена в хинолиновый комплекс. После кристаллизации из спирта т. пл. 207°.

Найдено %: N 2,98; 3,09
$C_6H_5SbCl_4 \cdot C_9H_7N \cdot HCl$. Вычислено %: N 2,77

б) При проведении реакции между 20 г двойной соли хлористого фенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,0456 мол.) и 43 г полухлористой меди (0,217 мол.) в 90 мл ацетона при 25° в течение 44 час. получено 2,4 г фенилстибиновой кислоты (выход 17% от теорет.).

в) При проведении разложения 5 г двойной соли хлористого фенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,0114 мол.) 20 г полухлористой меди (0,1 мол.) в 60 мл ацетона при 56° в течение 2 час. получено 0,8 г фенилстибиновой кислоты (выход 22% от теорет.).

г) При проведении разложения 5 г двойной соли хлористого фенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0, 0114 мол.) 10 г полухлористой меди (0,05 мол.) в 60 мл ацетона при 25° в течение 4 час. получено 1,2 г фенилстибиновой кислоты (34% от теорет.).

д) При проведении разложения 5 г двойной соли хлористого фенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,0114 мол.) 10 г полухлористой меди (0,05 мол.) в 60 мл метилового спирта при 30° в течение 24 час. получено 0,25 г фенилстибиновой кислоты (7% от теорет.).

е) При разложении 5 г двойной соли (0,0114 мол.) 8 г полухлористой меди (0,04 мол.) в 100 мл хлороформа при 25° в течение 96 час. получено 0,22 г фенилстибиновой кислоты (6% от теорет.).

ж) При разложении 5 г двойной соли (0,0114 мол.) 8 г полухлористой меди (0,04 мол.) в 60 мл ледяной уксусной кислоты в течение 92 час. при 25° с последующим нагреванием до 60° в течение 4 час. получено 0,1 г фенилстибиновой кислоты (3% от теорет.).

з) При разложении 5 г двойной соли (0,0114 мол.) 8 г полухлористой меди (0,04 мол.) в 50 мл диоксана при 25° в течение 8 час. получено 0,6 г фенилстибиновой кислоты (17% от теорет.).

и) При разложении 4,3 г двойной соли (0,0098 мол.) 8 г полухлористой меди (0,04 мол.) в 50 мл метилацетата при 25° в течение 5 час. получено 1,2 г фенилстибиновой кислоты (39% от теорет.).

Синтез *p*-толилстибиновой кислоты. а) 3,5 г двойной соли хлористого *p*-толилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,0077 мол.) разложены 7 г полухлористой меди (0,035 мол.) в 75 мл ацетона при 25° в течение 6 час. Растворитель отогнан, остаток растерт с 35 мл 5 *N* NaOH. Спустя 2 часа нерастворившийся осадок отфильтрован и промыт 5 *N* NaOH. Фильтрат подкислен 5 *N* HCl (по конго). Выпавшая *p*-толилстибиновая кислота отфильтрована, хорошо промыта водой и высушена при 70—80°. Выход 0,65 г (26% от теорет.).

p-Толилстибиновая кислота превращена в пиридиновый комплекс. После кристаллизации из спирта т. пл. 176—178°. Литературные данные [6]: т. пл. 180°.

Найдено %: N 3,03; 3,00
$CH_3C_6H_4SbCl_4 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$. Вычислено %: N 2,90

б) При разложении 5 г двойной соли хлористого *p*-толилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,011 мол.) 9 г полухлористой меди (0,045 мол.) в 75 мл ацетона при 56° в течение 3 час. получены лишь следы *p*-толилстибиновой кислоты.

в) При разложении 5 г двойной соли хлористого *p*-толилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,011 мол.) 9 г полухлористой меди (0,045 мол.) в 50 мл метилацетата при 25° в течение 5 час. получено 1,1 г *p*-толилстибиновой кислоты (30% от теорет.).

Синтез *p*-нитрофенилстибиновой кислоты. а) При проведении реакции между 2,8 г двойной соли хлористого *p*-нитрофенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,0058 мол.) и 8 г полухлористой меди (0,04 мол.), как в предыдущих опытах, в 60 мл ацетона при 56° в течение 2 час. получено 0,25 г. *p*-нитрофенилстибиновой кислоты (12% от теорет.). Стибиновая кислота превращена в пиридиновый комплекс. После двукратной кристаллизации из спирта т. пл. 167—168°. Литературные данные [6]: т. пл. 168,5°.

Найдено %: N 5,70; 5,52
$O_2NC_6H_4SbCl_4 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$. Вычислено %: N 5,59

б) При разложении 5 г двойной соли хлористого *p*-нитрофенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,01 мол.) 8 г полухлористой меди (0,04 мол.) в 50 мл ацетона при 25° в течение 5 час. получено 0,15 г *p*-нитрофенилстибиновой кислоты (4% от теорет.).

Синтез *m*-нитрофенилстибиновой кислоты. При разложении 10 г двойной соли хлористого *m*-нитрофенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,02 мол.) 6 г полухлористой меди (0,03 мол.) в 60 мл ацетона при 25° в течение 14 час. получено 0,47 г. *m*-нитрофенилстибиновой кислоты (6% от теорет.). Стибиновая кислота превращена в пиридиновый комплекс. После двукратной кристаллизации из спирта т. пл. 187°. Литературные данные [6]: т. пл. 187°.

Синтез *o*-нитрофенилстибиновой кислоты. При разложении 17,7 г двойной соли хлористого *o*-нитрофенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,036 мол.) 22,3 г полухлористой меди (0,13 мол.) в 80 мл ацетона при 25° в течение 6 час. получено 0,1 г *o*-нитрофенилстибиновой кислоты (0,1% от теорет.). Осадок, полученный после обработки реакционной смеси щелочью и отфильтрования щелочного раствора стибиновой кислоты, высушен и хорошо экстрагирован эфиром. Эфирный раствор высушен хлористым кальцием, эфир испарен. Остаток — *o*-нитрохлорбензол перекристаллизован из спирта; т. пл. 31°. Литературные данные [7]: т. пл. 32,5°.

Синтез *p*-хлорфенилстибиновой кислоты. При разложении 10 г двойной соли хлористого *p*-хлорфенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,025 мол.) 15 г полухлористой меди (0,09 мол.) в 60 мл ацетона при 25° в течение 6 час. получено 0,35 г *p*-хлорфенилстибиновой кислоты (5% от теорет.).

Синтез *o*-хлорфенилстибиновой кислоты. При разложении 5,2 г двойной соли хлористого *o*-хлорфенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,013 мол.) 8 г полухлористой меди (0,04 мол.) в 50 мл ацетона при 25° в течение 6 час. получено 0,05 г *o*-хлорфенилстибиновой кислоты (1% от теорет.).

Синтез *p*-бромфенилстибиновой кислоты. При разложении 5 г двойной соли хлористого *p*-бромфенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,011 мол.) 7 г полухлористой меди (0,035 мол.) в 50 мл ацетона при 25° в течение 6 час. получено 0,05 г *p*-бромфенилстибиновой кислоты (1% от теорет.).

Синтез *p*-иодфенилстибиновой кислоты. При разложении 10 г двойной соли хлористого *p*-иодфенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,02 мол.) 15 г полухлористой меди (0,075 мол.) в 60 мл ацетона при 25° в течение 6 час. получено 0,75 г *p*-иодфенилстибиновой кислоты (9% от теорет.). Осадок, полученный после обработки реакционной смеси щелочью и отфильтрования щелочного раствора стибиновой кислоты, высушен и трижды экстрагирован эфиром (по 30 мл.). Эфирный раствор высушен хлористым кальцием, эфир испарен. Остаток—*p*-иодхлорбензол—перекристаллизован из спирта; т. пл. 54°. Литературные данные [8]: т. пл. 56°. Выход 1,2 г (28% от теорет.).

Синтез *p*-метоксифенилстибиновой кислоты. При разложении 5 г двойной соли хлористого *p*-метоксифенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,013 мол.) 7 г полухлористой меди (0,035 мол.) в 50 мл ацетона при 25°

в течение 6 час. получено 0,15 г *p*-метоксифенилстибиновой кислоты (4% от теорет.).

Синтез *p*-этоксифенилстибиновой кислоты. При разложении 15 г двойной соли хлористого *p*-этоксифенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,038 мол.) 12 г полухлористой меди (0,06 мол.) в 80 мл ацетона при 25° в течение 5 час. получено 0,3 г *p*-этоксифенилстибиновой кислоты (3% от теорет.).

Синтез *o*-этоксифенилстибиновой кислоты. При разложении 5 г двойной соли хлористого *o*-этоксифенилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,013 мол.) 7 г полухлористой меди (0,035 мол.) в 50 мл ацетона при 25° в течение 6 час. получено 0,15 г *o*-этоксифенилстибиновой кислоты (4% от теорет.).

Синтез *m*-ксилилстибиновой кислоты. При разложении 7,5 г двойной соли хлористого *m*-ксилилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,024 мол.) 6 г полухлористой меди (0,03 мол.) в 60 мл ацетона при 25° в течение 8 час. получено 0,75 г *m*-ксилилстибиновой кислоты (14% от теорет.).

Синтез α-нафтилстибиновой кислоты. При разложении 3,5 г двойной соли хлористого α-нафтилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,007 мол.) 3 г полухлористой меди (0,015 мол.) в 50 мл ацетона при 25° в течение 5 час. получено 0,1 г α-нафтилстибиновой кислоты (4% от теорет.). α-Нафтилстибиновая кислота превращена в пиридиновый комплекс, представляющий собой бледножелтые кристаллы с т. пл. 186—188°. Литературные данные [9]: т. пл. 187—189°.

Синтез β-нафтилстибиновой кислоты. а) При разложении 3 г двойной соли хлористого β-нафтилдиазония и пятихлористой сурьмы (0,006 мол.) 5 г полухлористой меди (0,025 мол.) в 50 мл ацетона при 25° в течение 4 час. с последующей обычной обработкой реакционной смеси получено 0,18 г β-нафтилстибиновой кислоты (8% от теорет.). β-Нафтилстибиновая кислота обычным путем превращена в пиридиновый комплекс $C_{10}H_7SbCl_4 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$, после кристаллизации из спирта представляющий собой желтое вещество с т. пл. 199—200°. Литературные данные [9]: желтое вещество с т. пл. 200—202°.

Найдено %: N 2,75; 2,74
$C_{10}H_7SbCl_4 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$. Вычислено %: N 2,76

β-Нафтилстибиновая кислота превращена также в хинолиновый комплекс; после кристаллизации из спирта представляет собой желтое вещество с т. пл. 183° с разложением. Литературные данные [9]: желтое вещество с т. пл. 174—176° с разложением.

Найдено %: C 41,24; 41,24; H 3,05; 3,04; N 2,72; 2,60
$C_{10}H_7SbCl_4 \cdot C_9H_7N \cdot HCl$. Вычислено %: C 41,00; H 2,70; N 2,52

б) При разложении 5,3 г двойной соли хлористого β-нафтилдиазония (0,0108 мол.) 9 г полухлористой меди (0,045 мол.) в 50 мл метилацетата при 25° в течение 9 час. получено 0,3 г β-нафтилстибиновой кислоты (7% от теорет.).

Разложение двойной соли хлористого 4,6-дибром-2-метилфенилдиазония и пятихлористой сурьмы полухлористой медью. При разложении 10,0 г двойной соли хлористого 4,6-дибром-2-метилфенилдиазония и пятихлористой сурьмы избытком полухлористой меди соответствующая арилстибиновая кислота не образуется. При обработке реакционной смеси, как в предыдущем опыте, получено 0,8 г 2-хлор-3,5-дибромтолуола, бесцветные кристаллы с т. пл. 53°, растворимые в эфире, спирте, ацетоне.

Найдено %: C 29,22; H 1,74
$CH_3C_6H_2Br_2Cl$. Вычислено %: C 29,45; H 1,75

Вещество описывается впервые.

ВЫВОДЫ

1. Изучено разложение двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы полухлористой медью в среде органических растворителей, приводящее к образованию арилстибиновых кислот.

2. Найденная реакция в ряде случаев (фенил-, *p*-толил-, *p*-нитрофенил-, *p*-иодфенил- и β-нафтилстибиновая кислота) может успешно конкурировать с методом синтеза арилстибиновых кислот по Барту — Шмидту — Шеллеру.

3. Характер побочных продуктов реакции свидетельствует о том, что реакция, повидимому, носит гомолитический, но не свободно-радикальный характер.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 1.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов, ДАН 87, 73 (1952).
2. О. А. Реутов, ДАН 87, 991 (1952).
3. К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, ЖОХ 6, 144 (1936).
4. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, **1944**, № 6, 416.
5. H. Schmidt, Ann. **421**, 189 (1920); **429**,147 (1922); H. Schmidt, Ber. 57, 1142 (1924).
6. G. Doak, H. Steinmann, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1987 (1946).
7. Ф. Ф. Бейльштейн, А. А. Курбатов, Ann. 182, 107 (1876).
8. Ф. Ф. Бейльштейн, А. А. Курбатов, Ann. **176**, 33 (1875).
9. P. Pfeiffer, J. prakt. Chem. **152**, 27 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 3

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. К. КОЧЕТКОВ и М. И. РЫБИНСКАЯ

О ПЕРЕГРУППИРОВКЕ β-ФЕНОКСИВИНИЛКЕТОНОВ

Недавно нами были получены при взаимодействии β-хлорвинилкетонов с фенолами в щелочной среде β-феноксивинилкетоны [1], свойства которых до сих пор остаются мало изученными. В этой работе мы сообщаем об одной из реакций β-феноксивинилкетонов, которая происходит при обработке их хлорным железом или подобными ему реагентами.

Желая расширить разработанный нами недавно новый метод синтеза пирилиевых солей [2], мы изучили реакцию β-феноксивинилкетонов с хлорным железом, надеясь получить при этом нафто- и бензопирилиевые соли, содержащие радикал в положении 4 пирилиевого цикла. При обработке метил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетона хлорным железом в смеси соляной и уксусной кислот действительно образуется феррихлорид метилнафтопирилия. Однако неожиданным образом оказалось, что полученное вещество является не солью 4-метилнафтопирилия, а феррихлоридом 2-метилнафтопирилия, что было установлено непосредственным сравнением полученного вещества с заведомым образцом 2-метилнафтопирилиевой соли, строение которой нами ранее было специально установлено [2]. Таким образом, взаимодействие метил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетона с хлорным железом идет не по схеме 1, а по схеме 2:

$$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—OCH=CHCOCH}_3 \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{FeCl}_3} \text{4-метилнафтопирилий } \overline{\text{FeCl}_4} \quad (1)$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—OCH=CHCOCH}_3 \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{FeCl}_3} \text{2-метилнафтопирилий } \overline{\text{FeCl}_4} \quad (2)$$

Структура исходного метил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетона не вызывает сомнений на основании того, что при взаимодействии его с *p*-нитрофенилгидразином образуются β-нафтол и 1-(*p*-нитрофенил)-3-метилпиразол:

$$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—OCH=CHCOCH}_3 + O_2NC_6H_4NHNH_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_7\text{—OH} + \begin{array}{c} CH_3-C=CH \\ N=CH \\ N-C_6H_4NO_2 \end{array}$$

Результат, полученный при взаимодействии нафтоксивинилкетона с хлорным железом, можно понять, лишь допустив в условиях реакции первоначальную миграцию кетовинильной группы от кислорода к α-углеродному атому нафталинового ядра с последующей циклизацией промежуточно образующегося метил-(2-оксинафтилвинил)-кетона:

$OCH=CHCOCH_3$ → [$CH=CHCOCH_3$, OH] → CH_3, O^+, $Fe\overline{Cl}_4$

Найденная перегруппировка напоминает по своему характеру известную перегруппировку Фриза. Это сходство согласуется с тем, что формально β-феноксивинилкетоны являются так называемыми «винилогами» сложных эфиров фенолов, и с этой точки зрения описываемая реакция представляет новый интересный случай «винилогии».

Как показало дальнейшее исследование, найденная реакция имеет достаточно общий характер. Так, пропил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетон, синтезированный по описанному ранее общему методу получения феноксивинилкетонов [1], при обработке хлорным железом образует с высоким выходом феррихлорид 2-пропилнафтопирилия. Феноксивинилкетоны ряда бензола в тех же условиях, т. е. в присутствии хлорного железа в смеси соляной и уксусной кислот, также превращаются в пирилиевые соли. Это проверено нами на примере перегруппировки метил-β-феноксивинилкетона и метил-β-(*p*-метилфеноксивинил)-кетона, а также фенил β-феноксивинилкетона, который был получен при взаимодействии фенил-β-хлорвинилкетона с фенолом:

R', $OCH=CHCOR^*$ $\xrightarrow[HCl]{FeCl_3}$ R', O^+, $-R$, $Fe\overline{Cl}_4$

$R'=H, CH_3$; $R=CH_3, C_6H_5$.

Полученные при этом феррихлориды бензопирилиев оказались идентичными с полученными другим методом двузамещенными бензопирилиевыми солями, структура которых не вызывает сомнений. Следовательно, взаимодействие феноксивинилкетонов с хлорным железом и в этом случае сопровождается предварительным перемещением кетовинильного радикала в ароматическое ядро.

Нами было далее отмечено, что выходы пирилиевых солей, полученных при перегруппировке метил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетона и метил-β-(*p*-метилфеноксивинил)-кетона были достаточно высоки (соответственно 94 и 56%), в то время как при обработке хлорным железом метил- и фенил-β-феноксивинилкетонов пирилиевые соли были получены лишь с небольшим выходом (11,8 и 10%). Как известно, при перегруппировке Фриза ацильная группа может перемещаться как в орто-, так и в параположение. Очевидно, для кетовинильной группы также возможна миграция как в орто-, так и в параположение. Естественно поэтому, что для β-(β′-нафтоксивинилкетона и для β-(*p*-метилфеноксивинил)-кетона, которые не имеют свободного пара-места, возможно образование только ортоизомера, циклизующегося в пирилиевую соль, выход которой в этом случае достаточно высок. Напротив, для метил- и фенил-(β-феноксивинил)-кетона образование орто-

изомера является лишь одним из двух возможных направлений реакции и поэтому выход пирилиевой соли ниже:

Если это предположение справедливо, то для двух последних соединений при реакции с хлорным железом можно ожидать образования соответствующих паразамещенных стирилкетонов. Действительно, при взаимодействии метил-β-феноксивинилкетона с хлорным железом из реакционной смеси, помимо пирилиевой соли, было выделено кристаллическое вещество с т. пл. 187°, обладающее свойствами фенола. Полученное соединение не давало, однако, реакции на двойную связь и его температура плавления не совпадала с данными для *p*-оксибензальацетона [3]. Нами было установлено, что это вещество представляет собой продукт дальнейшего превращения *p*-оксибензальацетона, которое происходит в условиях реакции, а именно *p,p'*-диоксибензгидрилацетон. Структура этого вещества была доказана метилированием диметилсульфатом или иодистым метилом, с последующим окислением полученного диметилового эфира перманганатом, которое привело к *p,p'*-диметоксибензофенону:

При метилировании был выделен также монометиловый эфир (*p, p'*-диоксибензгидрил)-ацетона.

Образование (*p, p'*-диоксибензгидрил)-ацетона при обработке метил-β-хлорвинилкетона хлорным железом следует объяснить тем, что образующийся при этом *p*-оксибензальацетон присоединяет далее еще одну молекулу фенола, постоянно присутствующего в реакционной смеси из-за частичного расщепления феноксивинилкетона в кислой среде:

Это предположение, основанное на известных литературных аналогиях [4, 5], было подтверждено далее непосредственно экспериментальным путем. Оказалось, что метоксибензальацетон в присутствии хлористого цинка присоединяет молекулу фенола, образуя монометиловый эфир (*p*, *p*′-диоксибензгидрил)-ацетона, идентичный с полученным нами при метилировании диоксибензгидрилацетона веществом:

$$CH_3COCH{=}CH{-}C_6H_4{-}OCH_3 + C_6H_5OH \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3COCH_2CH(C_6H_4OCH_3)(C_6H_4OH)$$

Тем самым подтверждается возможность присоединения молекулы фенола по кратной связи α, β-непредельного кетона в присутствии такого мягкого агента, как хлористый цинк.

Таким образом, при перегруппировке метил-β-феноксивинилкетона, наряду с пирилиевой солью, получившейся за счет перемещения кетовинильной группы в ортоположение ароматического ядра, удалось выделить и вещество, соответствующее перегруппировке в пара-место. Соединение этого же типа — ω-(*p*, *p*′-диоксибензгидрил)-ацетофенон был выделен наряду с соответствующей бензопирилиевой солью при перегруппировке фенил-β-феноксивинилкетона.

При перегруппировке пропил-β-феноксивинилкетона под действием хлорного железа пирилиевой соли выделить не удалось в силу чрезвычайно малой устойчивости 2-алкилбензопирилиевых солей с высшими радикалами. Известно, например, что при попытке синтеза феррилхлорида 2-этилбензопирилия Декер [6] выделил вещество, которое полностью разложилось в течение 2 час., вследствие чего его не удалось получить в аналитически чистом виде. 2-Алкилбензопирилиевые соли с более тяжелыми радикалами остаются неизвестными. Однако продукт перегруппировки пропил-β-феноксивинилкетона с перемещением кетовинильного радикала в параположение — пропил-(*p*, *p*′-диоксибензгидрилметил)-кетон был выделен:

$$C_6H_5OCH{=}CHCOC_3H_7 \xrightarrow[HCl]{FeCl_3} C_3H_7COCH_2CH(C_6H_4OH)_2$$

Сходство найденной перегруппировки с перегруппировкой Фриза подтверждается далее тем, что хлорное железо не является единственным агентом, вызывающим это превращение. Оказалось, что при обработке феноксивинилкетонов, имеющих свободное пара-место в ароматическом ядре, безводным хлористым цинком в соляной кислоте образуются продукты перегруппировки в параположение. Так, например, из метил-β-феноксивинилкетона был получен с выходом около 20% (*p*, *p*′-диоксибензгидрил)-ацетон, из пропил-β-феноксивинилкетона — пропил-(*p*, *p*′-диоксибензгидрилметил)-кетон:

$$C_6H_5OCH = CHCOR \xrightarrow[HCl]{ZnCl_2} RCOCH_2CH(C_6H_4OH)_2$$

$$R = CH_3,\ C_3H_7$$

Следует, однако, подчеркнуть, что перегруппировка феноксивинилкетонов идет только в водном растворе соляной кислоты и совершенно не может быть осуществлена в растворах инертных растворителей, как это обычно принято для проведения перегруппировки Фриза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Взаимодействие метил-β-(β′нафтоксивинил)-кетона с хлорным железом.** Раствор 1,0 г метил-β-(β′нафтоксивинил)-кетона в 12 мл уксусной кислоты смешивался с раствором 5,0 г безводного хлорного железа в концентрированной соляной кислоте. Через несколько минут выпадал желтый кристаллический осадок, который спустя несколько часов отфильтровывался и перекристаллизовывался из ледяной уксусной кислоты. Получены зеленые иглы с т. пл. 152°; смешанная проба с феррихлоридом 2-метилнафтопирилия (2) депрессии температуры плавления не дала. Выход 1,7 г (90% от теорет.).

2. **Взаимодействие метил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетона с *p*-нитрофенилгидразином.** Раствор 0,27 г метил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетона и 0,2 г *p*-нитрофенилгидразина в 10 мл ледяной уксусной кислоты нагревался до кипения и оставлялся на сутки при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из ледяной уксусной кислоты. Получены бурые игры с т. пл. 165—166°; смешанная проба с 1- (*p*-нитрофенил)-3-метилпиразолом депрессии не дала. Выход 0,25 г (89% от теорет.). К фильтрату добавляется 30 мл воды и 20 мл 20%-ного раствора едкого натра; раствор фильтруется и подкисляется 20%-ной серной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из водного спирта. Получены бесцветные кристаллы с т. пл. 120°; смешанная проба с β-нафтолом депрессии не дала. Выход 0,17 г (85% от теорет.).

3. **Получение пропил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетона.** К раствору 16,0 г β-нафтола в 50 мл 10%-ного едкого натра при энергичном перемешивании добавлялось по каплям 14,0 г пропил-β-хлорвинилкетона; реакционная смесь перемешивалась 5 час. и оставлялась на ночь. Затем добавлялось 250 мл воды и смесь извлекалась эфиром; вытяжки сушились над сульфатом натрия, растворитель отгонялся и остаток перегонялся в вакууме, причем собиралась фракция с т. кип. 182—186° (4 мм). Выход 11,0 г (51,3% от теорет.). После повторной перегонки пропил-β(β′-нафтоксивинил)-кетон представлял собой желтоватое масло и имел следующие константы: т. кип. 184—186° (4 мм); n_D^{20} 1,6038.

Найдено %: C 79,78; 79,94; H 7,02; 6,94
$C_{16}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 79,98; H 6,71

4. **Взаимодействие пропил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетона с хлорным железом.** Раствор 1,0 г пропил-β-(β′-нафтоксивинил)-кетона в 12 мл ледяной уксусной кислоты смешивался с раствором 5,0 г хлорного железа в концентрированной соляной кислоте. Выпавший вскоре кристаллический осадок

через 4 часа отфильтровывался и перекристаллизовывался из ледяной уксусной кислоты. Получены светлозеленые иглы с т. пл. 124°; смешанная проба с феррихлоридом 2-пропилнафтопирилия депрессии не дала. Выход 1,52 г (85,7% от теорет.).

5. Взаимодействие метил-β-феноксивинилкетона с хлорным железом. К раствору 20 г метил-β-феноксивинилкетона в 80 мл ледяной уксусной кислоты добавлялся раствор 40 г безводного хлорного железа в 60 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционная смесь сразу окрашивалась в вишнево-красный цвет и через несколько часов выпадал красный кристаллический осадок, который отфильтровывался и перекристаллизовывался из ледяной уксусной кислоты; бруснично-красные иглы, с т. пл. 125°; смешанная проба с феррихлоридом 2-метилбензопирилия (2) депрессии не дала. Выход 5,0 г (11,8% от теорет.). В фильтрат после отделения феррихлорида 2-метилбензопирилия добавлялся равный объем эфира. Раствор многократно промывался водой для удаления хлорного железа до тех пор, пока водный слой не переставал окрашиваться. После этого эфирный слой отделялся и эфир отгонялся; смолистый остаток многократно извлекался кипящей водой. По охлаждении из водных вытяжек выпадал кристаллический осадок, который отфильтровывался и растворялся в 5%-ном едком натре для отделения от нерастворимого триацетилбензола (0,2 г). Щелочной фильтрат подкислялся 20%-ной соляной кислотой; выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из воды. Получены бесцветные иглы с т. пл. 187°. Выход 3,1 г (19,7% от теорет.).

Найдено %: C 75,10; 74,98; H 6,47; 6,29
$C_{16}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 75,00; H 6,25

(*p*, *p*′-Диоксибензгидрил)-ацетон хорошо растворяется в эфире, ацетоне, бензоле и водных растворах щелочи; не обесцвечивает раствора перманганата и бромной воды. При длительном хранении постепенно темнеет.

6. Взаимодействие метил-β-феноксивинилкетона с хлористым цинком. К раствору 15,0 г. метил-β-феноксивинилкетона в 60 мл уксусной кислоты добавлялся раствор 15 г безводного хлористого цинка в 30 мл концентрированой соляной кислоты. Внешних изменений не наблюдалось и лишь через два дня реакционная смесь приобрела красную окраску. Раствор фильтровался, разбавлялся эфиром и обрабатывался далее, как описано в предыдущем опыте. Выделено 1,7 г (29,6% от теорет.) (*p*, *p*′-диоксибензгидрил)-ацетона с т. пл. 187°, смешанная проба которого с веществом, полученным в предыдущем опыте, депрессии температуры плавления не дала.

7. Взаимодействие метил-β-(*p*-метилфеноксивинил)-кетона с хлорным железом. К раствору 5,0 г метил-β-(*p*-метилфеноксивинил)-кетона в 30 мл ледяной уксусной кислоты добавлялся раствор 10,0 г хлорного железа в 15 мл концентрированной соляной кислоты и смесь оставлялась при комнатной температуре. Через день выпавший кристаллический осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из ледяной уксусной кислоты. Получены фиолетовые кристаллы с т. пл. 105°; смешанная проба с феррихлоридом 2,6-диметилбензопирилия [7] депрессии не дала. Выход 5,7 г (56,4% от теорет.).

8. Взаимодействие пропил-β-феноксивинилкетона с хлорным железом. К раствору 8,0 г пропил-β-феноксивинилкетона в 25 мл ледяной уксусной кислоты добавлялся раствор 15 г хлорного железа в 22 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционная смесь постепенно окрашивалась в красный цвет, но осадок пирилиевой соли не выделялся. Через день раствор фильтровался, разбавлялся эфиром и обрабатывался далее, как описано в опыте 5. Пропил-(*p*, *p*′-диоксибензгидрилметил)-кетон перекристаллизовывался из воды, после чего он представлял собой бесцветные иглы с т. пл. 138—138,5°. Выход 1,7 г (28% от теорет.).

Найдено %: C 76,02; 75,94; H 6,94; 7,09
$C_{18}H_{20}O_3$. Вычислено %: C 76,06; H 7,04

Пропил-(*p*, *p*′-диоксибензгидрилметил)-кетон растворяется в эфире, бензоле, спирте, водных растворах щелочей; не обесцвечивает раствора перманганата и бромной воды; при хранении постепенно темнеет.

9. Получение фенил-β-феноксивинилкетона. К раствору 10,0 г фенола в 60 мл 15%-ного едкого натра при энергичном перемешивании добавлялось по каплям 15,0 г фенил-β-хлорвинилкетона [7]. Реакционная смесь перемешивалась 12 час. при комнатной температуре, после чего выделившееся масло извлекалось эфиром, вытяжки промывались несколько раз 10%-ным раствором едкого натра и водой, сушились над сульфатом натрия, растворитель отгонялся и остаток перегонялся в вакууме, причем собиралась фракция с т. кип. 172—183° (4,5 мм), которая закристаллизовывалась в приемнике. После перекристаллизации из петролейного эфира фенил-β-феноксивинилкетон представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 49—50°; выход 8,5 г (42,5% от теорет.). Литературные данные [8]: т. пл. 49,5—50°.

Найдено %: C 80,59: 80,33: H 5,44; 5,37
$C_{15}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 80,39; H 5,40

Фенил-β-феноксивинилкетон хорошо растворяется в обычных органических растворителях, хуже — в петролейном эфире. При хранении постепенно темнеет.

10. Взаимодействие фенил-β-феноксивинилкетона с хлорным железом. К раствору 5,5 г фенил-β-феноксивинилкетона в 25 мл ледяной уксусной кислоты добавлялся раствор 20 г хлорного железа в 30 мл концентрированной соляной кислоты. Через 3 часа выпадал кристаллический осадок, который отфильтровывался, промывался на фильтре абсолютным эфиром и перекристаллизовывался из ледяной уксусной кислоты. Получены золотистые чешуйки с т. пл. 138°; смешанная проба с феррихлоридом флавилия [7] депрессии температуры плавления не дала. Выход 0,98 г (10% от теорет.). Фильтрат после отделения феррихлорида флавилия разбавлялся эфиром и многократно промывался водой до тех пор, пока водный слой не переставал окрашиваться. Затем эфирный слой извлекался 5%-ным раствором едкого натра, щелочные вытяжки подкислялись и выпавший смолистый осадок перекристаллизовывался из спирта. Получены бесцветные кристаллы с т. пл. 198—199 °. Выход 0,7 г (20,5% от теорет.).

Найдено %: C 79,05; 79,08; H 6,02; 5,91
$C_{21}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 79,20; H 5,70

(*p*, *p*′-Диоксибензгидрил)-ацетофенон растворяется в спирте, эфире, горячей воде, водных растворах щелочей.

11. Метилирование (*p*, *p*′-диоксибензгидрил)-ацетона. К раствору метилата натрия (приготовленному растворением 1,5 г натрия в 50 мл абсолютного метилового спирта) добавлялось 0,6 г (*p*, *p*′-диоксибензгидрил)-ацетона и 0,8 г иодистого метила, и реакционная смесь нагревалась в течение 30 час. на водяной бане. Затем метиловый спирт отгонялся, к остатку добавлялось 50 мл 5%-ного раствора едкого натра и смесь извлекалась эфиром; вытяжки сушились над сульфатом натрия, эфир отгонялся. Остаток через несколько дней полностью закристаллизовывался. После перекристаллизации из петролейного эфира (*p*,*p*′-диметоксибензгидрил)-ацетон представляет собой бесцветные иглы с т. пл. 41—42°. Выход 0,4 г (60,6% от теорет.).

Найдено %: C 76,00; H 7,01
$C_{18}H_{20}O_3$. Вычислено %: C 76,05; H 7,09

(*p*,*p*′-Диметоксибензгидрил)-ацетон хорошо растворяется в обычных органических растворителях, хуже — в петролейном эфире.

Семикарбазон получается обычным способом и после перекристаллизации из водного спирта представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 156°.

Найдено %: N 12,66; 12,73
$C_{18}H_{23}O_3N_3$. Вычислено %: N 12,76

Выделение (*p*-окси-*p'*-метоксибензгидрил)-ацетона. В щелочной раствор, полученный после извлечения диметилового эфира диоксибензгидрилацетона, добавлялось 40 мл 20%-ного едкого натра; при этом из раствора выделялась мало растворимая в щелочи натриевая соль (*p*-окси-*p'*-метоксибензгидрил)-ацетона. Осадок отфильтровывался, растворялся в воде и вновь высаживался добавлением щелочи. Эта операция для очистки от примеси диметоксипроизводного повторялась 4—5 раз, после чего натриевая соль монометилового производного растворялась в воде и водный раствор подкислялся 20%-ной соляной кислотой. Выделившиеся кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из воды. Получены бесцветные иглы с т. пл. 121—122°. Выход 0,12 г (19% от теорет.).

Найдено %: C 75,48; 75,46; H 6,94; 6,77
$C_{17}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 75,53; H 6,71

Иглы хорошо растворяются в эфире, спирте, хуже в горячей воде.

При метилировании (*p*, *p'*-диоксибензгидрил)-ацетона диметилсульфатом в обычных условиях получено диметоксипроизводное с выходом в 65,2% и монометоксипроизводное — с выходом в 17%.

12. Окисление (*p*, *p'*-диметоксибензгидрил)-ацетона. К суспензии 1,5 г вещества в 50 мл 5%-ного раствора соды добавлялось 4,4 г тонко растертого перманганата калия, и реакционная смесь кипятилась в течение 3 час. По охлаждении осадок двуокиси марганца и *p*, *p'*-диметоксибензофенона отфильтровывался и тщательно промывался на фильтре 10%-ным раствором соды, а затем насыщенным раствором щавелевой кислоты. Нерастворившийся остаток перекристаллизовывался из спирта. Получены бесцветные кристаллы с т. пл. 142—143°; смешанная проба с *p*, *p'*-диметоксибензофеноном депрессии не дала.

13. Взаимодействие *p*-метоксибензальацетона с фенолом. К раствору 0,7 г *p*-метоксибензальацетона в 20 мл ледяной уксусной кислоты добавлялось 0,5 г фенола и раствор 4,0 г безводного хлористого цинка в 5 мл концентрированной соляной кислоты, и реакционная смесь оставлялась на два дня при комнатной температуре. Затем смесь разбавлялась 150 мл эфира и промывалась водой до тех пор, пока водный слой не переставал окрашиваться. Эфирный слой извлекался 3%-ным раствором едкого натра, щелочная вытяжка подкислялась 20%-ной соляной кислотой, выпавшие из раствора кристаллы (*p*-окси-*p'*-метоксибензгидрил)-ацетона отфильтровывались. Выход 0,7 г (69% от теорет.). После перекристаллизации из воды выпали бесцветные кристаллы с т. пл. 121—122°. Смешанная проба с веществом, полученным в опыте 11, депрессии не дала.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при взаимодействии β-феноксивинилкетонов и β-нафтоксивинилкетонов с хлорным железом в смеси уксусной и концентрированной соляной кислот происходит перегруппировка, связанная с перемещением кетовинильной группы в орто-и пара-место ароматического ядра.

2. β-Нафтоксивинилкетоны и β-феноксивинилкетоны, имеющие заместитель в параположении ароматического ядра, дают при обработке хлорным железом бензо- и нафтопирилиевые соли, замещенные в положении 2.

3. β-Феноксивинилкетоны, не имеющие заместителя в параположении ароматического ядра, дают при обработке хлорным железом смесь бензопирилиевой соли и алкил-(p,-p'-диоксибензгидрилметил)-кетона.

4. Показано, что хлористый цинк в соляной кислоте также вызывает перегруппировку феноксивинилкетонов, в результате чего образуются только алкил-(p, p'-диоксибензгидрилметил)-кетоны.

5. Показано, что p-метоксибензальацетон в присутствии хлористого цинка присоединяет по своей кратной связи молекулу фенола.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 8.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, А. Н. Несмеянов, ДАН 79, 799 (1951).
2. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 3, 479.
3. T. Zinke, G. Mühlhausen, Ber. 36, 134 (1903).
4. A. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 51, 2542 (1929).
5. D. Vorländer, A. Freidber, Ber. 56, 1144 (1923).
6. H. Decker, T. Fellenberg, Ann. 364, 37 (1908).
7. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, ДАН 93, 71 (1953).
8. K. Bowden, E. Braude, E. Jones, J. Chem. Soc., 1946, 945.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

А. Е. АРБУЗОВ и Л. В. НЕСТЕРОВ

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ И СТРОЕНИЯ РАДИКАЛОВ НА СКОРОСТЬ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ *

В 1905 г. одним из нас [1] при изучении взаимодействия триалкилфосфитов с галоидными алкилами была открыта реакция изомеризации триалкилфосфитов в изомерные им эфиры алкилфосфиновых кислот. Эта реакция при дальнейшем исследовании оказалась реакцией каталитической, так как количество галоидного алкила можно было довести до весьма малой величины, не меняя выхода. Такой процесс происходит при условии, когда алкил галоидопроизводного тождествен с алкилами фосфита.

Если на триалкилфосфит действовать галоидным алкилом, не тождественным с алкилами фосфита, то при эквимолекулярных количествах веществ происходит реакция, которая позднее получила название «арбузовской перегруппировки». Тогда же был предложен механизм этих превращений. Реакции изомеризации и перегруппировки протекают в две фазы. Первая фаза — присоединение галоидного алкила к триалкилфосфиту. В случае реакции изомеризации продукт присоединения чрезвычайно нестойкий и во второй фазе при той же температуре опыта отщепляет галоидный алкил, причем алкил уходит от одной из эфирных групп фосфита. Если действовать на триалкилфосфит галоидным алкилом, содержащим алкил другого молекулярного веса или строения, то, как и в случае изомеризации, в первой фазе происходит образование продукта присоединения, а во второй фазе — отщепление галоидного алкила, ранее содержащегося у алкилфосфита. Все эти превращения видны на схемах.

Реакция изомеризации фосфитов:

$$(R{-}O)_3P + RHal \longrightarrow (R{-}O)_3P{<}^{R}_{Hal} \quad (1)$$

$$(R{-}O)_2(\boxed{R}{-}O)P{<}^{R}_{\boxed{Hal}} \longrightarrow (R{-}O)_2P{<}^{R}_{O} + RHal \text{ и т.д.} \quad (2)$$

«Арбузовская перегруппировка»:

$$(R{-}O)_3P + R'Hal \longrightarrow (R{-}O)_3P{<}^{R'}_{Hal} \quad (1)$$

$$(R{-}O)_2(\boxed{R}{-}O)P{<}^{R'}_{\boxed{Hal}} \longrightarrow (R{-}O)_2P{<}^{R'}_{O} + RHal \quad (2)$$

---

* Исследование в области механизма арбузовской перегруппировки.

Если R фосфита — алифатический радикал, то выделить или хотя бы обнаружить промежуточный продукт присоединения не удается. Если же R — арильный радикал, то продукт присоединения в некоторых случаях устойчив и его можно выделить в аналитически чистом виде. Продукты присоединения—вещества кристаллические и впервые были получены химиками школы Михаэлиса [2]. На примере одного из них, именно на продукте присоединения иодистого метила к трифенилфосфиту, было дано прямое подтверждение схемы механизма перегруппировки. В этом случае реакция может быть осуществлена раздельно по фазам:

$$(C_6H_5O)_3P + CH_3J \longrightarrow (C_6H_5O)_3P\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} ; \quad \begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>\!P\!\begin{matrix} CH_3 \\ \boxed{C_6H_5O \quad J} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>\!P\!\begin{matrix} CH_3 \\ \lessgtr O \end{matrix} + C_6H_5J \qquad (III)$$

Присоединение (1-я фаза) идет при 100°; разложение (2-я фаза) — при гораздо более высокой температуре. Это — единственный до сих пор описанный случай раздельного осуществления двух фаз арбузовской перегруппировки. Попытка разложения аналогичных продуктов присоединения иодистого метила к фениловым эфирам фенил- и дифенилфосфинистой кислот [3] успехом не увенчалась.

Несмотря на то что промежуточные продукты присоединения далеко не во всех случаях удается изолировать, факт их образования вряд ли подлежит сомнению. Эта схема подтверждается всем многообразием синтезов, выполненных советскими и заграничными химиками, числом свыше 300. При помощи арбузовской перегруппировки получены соединения со связью фосфор — углерод, фосфор — кремний, фосфор — олово, фосфор — фосфор и фосфор — мышьяк. Механизм реакции арбузовской перегруппировки в его общем виде большинством химиков принимается таким, каким он приведен выше. Только Румпф [4] считает перегруппировку (вернее, ее частный случай — изомеризацию) цепной реакцией и предлагает для нее следующую схему:

$$2P(OR)_3 \rightarrow R-\overset{+}{P}(OR)_3 + P(OR)_2\overset{-}{O} \rightarrow R-\overset{+}{P}(OR)_2\overset{-}{O} + P(OR)_3 \qquad (4)$$

$$\searrow 2R-\overset{+}{P}(OR)_2\overset{-}{O}$$

$$\xrightarrow{+P(OR)_3} R-\overset{+}{P}(OR)_2\overset{-}{O} + R-\overset{+}{P}(OR)_3 \text{ и т. д. (цепь)}$$

Однако экспериментальных подтверждений своей схемы Румпф не дает, ссылаясь на возможность получения производных метилфосфиновой кислоты при нагревании чистой диметилфосфористой кислоты.

Если общая схема реакции перегруппировки почти не вызывает разногласий, то взгляды на некоторые отдельные моменты расходятся. Первая фаза — присоединение — всеми авторами считается аналогичной известной реакции Меншуткина [5], которая, согласно исследованиям последнего, является реакцией второго порядка. Промежуточные продукты присоединения рассматриваются как производные фосфония $[(RO)_3PR']^+Hal^-$. Джеррард и Грин [6] приводят экспериментальные доказательства образования ионов галоида в реакционной среде при взаимодействии триалкилфосфитов с алкилгалогенидами. Находящийся в такой смеси оптически активный галоидный 2-октил постепенно рацемизуется, что авторы объясняют следующей схемой реакции ионного обмена

$$Hal^- \cdots\cdots \rightarrow R\overset{\frown}{-Hal} \longrightarrow Hal-R + Hal^- \qquad (5)$$

и считают, что рацемизация доказывает наличие ионов галоида. Реакция проводилась при температуре ~100°. Однако глухого опыта рацемизации

галоидного 2-октила при тех же температурных условиях авторы не приводят.

Кристаллические продукты присоединения — вещества мало устойчивые [1, 2, 3], реагируют с водой [2] по схеме:

$$(ArO)_3PRJ + H_2O \rightarrow RPO(OAr)_2 + HJ + ArOH \qquad (6)$$

и со спиртами [1, 3] по схеме:

$$(ArO)_3PRJ + R'OH \rightarrow RPO(OAr)_2 + R'J + ArOH. \qquad (7)$$

Между прочим, последняя реакция была предложена как общий метод получения галоидных алкилов R'J*.

Что касается второй фазы реакции, то она разными авторами трактуется по-разному. Джеррард и Грин [6] считают, что последняя фаза — реакция бимолекулярная и протекает по схеме:

$$(R{-}O)_3P{:}\cdots\rightarrow C_2H_5{-}J \rightarrow J^{-}\cdots\rightarrow R{-}O{-}\overset{+}{P}(OR)_2{-}C_2H_5 \rightarrow J{-}R + O{=}P(OR)_2{-}C_2H_5 \qquad (8)$$

Если R — радикал оптически активного спирта, то после реакции радикал галоидного алкила JR приобретает обращенную конфигурацию, что и подтверждает бимолекулярный механизм реакции.

Пудовик [7] полагает, что вторая фаза является бимолекулярной лишь в том случае, если радикал R фосфита $P(OR)_3$ первичный. В случае вторичного радикала реакция может быть или мономолекулярной или бимолекулярной, а в случае третичного — только мономолекулярной. Поэтому для случая первичных спиртов Пудовиком предложена схема, вполне аналогичная схеме Джеррарда. В случае вторичных спиртов сначала отщепляется непредельный карбониевый ион (по мономолекулярному механизму), в котором имеет место осцилляция двойной связи, и поэтому при присоединении к нему иона галоида получается смесь почти равных количеств изомерных хлоридов. Однако все эти заключения основываются на косвенных признаках, наблюдений над кинетикой второй фазы перегруппировки алифатических фосфитов никто не проводил и провести их, повидимому, не представляется возможным.

Наблюдения над кинетикой реакции арбузовской перегруппировки проводились [8, 9, 10] лишь для некоторых частных ее случаев — изомеризации. Наблюдения над общим случаем перегруппировки проводились только один раз [11] и не могут претендовать на большую точность. Первые исследования такого рода были проведены в 1914 г. [8]. Установлено, что изомеризация не является реакцией первого порядка, а подобна каталитическим (энзиматическим) процессам. Кривые изомеризации имеют характерный S-образный изгиб, т. е. на первых этапах реакция идет с ускорением, как бы вопреки закону действующих масс. Влияние саморазогревания в процессе реакции исключается тщательным термостатированием. Вопрос об аутокаталитическом влиянии продукта изомеризации был решен отрицательно [8], ибо смесь чистого фосфита с его изомером не претерпевает никакого изменения при длительном нагревании до 155°.

Иначе решали вопрос об аутокаталитическом влиянии продукта изомеризации Завидский и Старонка [9]. Они предположили, что продукт изомеризации ускоряет реакцию, однако ускорение имеет место только в присутствии галоидного алкила. Поэтому они считают, что в случае изомеризации наблюдается «комплексный» аутокатализ; для скорости та-

---

* Английские химики Ландауэр и Ридон приписывают приоритет открытия реакции (7) себе, в то время как она была описана одним из нас [1] на 45 лет раньше.

кой реакции ими предложено уравнение вида

$$\frac{dx}{dt} = k(1 + nx)(1 - x), \tag{9}$$

где x — относительная концентрация продукта реакции; n — некоторая постоянная для данного опыта величина. Если реакцию вести в растворителе, то «сопряжение» между галоидным алкилом и продуктом изомеризации нарушается и ускоряющее действие последнего не проявляется. Старонка [10] предложил для уравнения (9) другое истолкование, основанное на том, что реакция протекаст в среде переменного состава.

В настоящем исследовании нами проведены опыты изомеризации новых смешанных фосфитов, присоединения иодистых алкилов к трифенилфосфиту, опыты термического разложения продуктов присоединения, а также изучена скорость всех названных превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение смешанных фосфитов и их изомеризация. Фосфиты были взяты нами смешанные, жирно-ароматические; они были получены из хлорангидридов фенилфосфористой и дифенилфосфористой кислот и соответствующих спиртов в среде эфира по способу Милобендзского. В качестве связывающего хлористый водород агента был взят диметиланилин и в одном случае — пиридин. Всего синтезировано 7 смешанных фосфитов. Все они — бесцветные, довольно подвижные жидкости, реагирующие с одногалоидными солями меди с выделением тепла. Получен кристаллический продукт присоединения однохлористой меди к метилдифенилфосфиту с т. пл. 69°, остальные продукты присоединения закристаллизовать не удалось. Свойства смешанных фосфитов приведены в табл. 1 (№ 1—7).

Было изучено взаимодействием всех полученных фосфитов с соответствующими иодистыми алкилами. Реакции проводились в запаянных трубках; брались смеси эквимолекулярных количеств реагентов. Гладко изомеризуются только метиловые и этиловые эфиры фенил- и дифенилфосфористой кислот, причем реакции идут по уравнениям:

$$(C_6H_5O)_2POR + RJ \rightleftarrows RPO(OC_6H_5)_2 + RJ$$

и

$$C_6H_5OP(OR)_2 + RJ \rightarrow RPO(OR)(OC_6H_5) + RJ.$$

Свойства полученных фениловых и смешанных эфиров алкилфосфиновых кислот приведены в табл. 1 (№ 8—11). Все полученные эфиры — жидкости более вязкие, нежели изомерные фосфиты. Продукт № 8 растворим в воде во всех отношениях, остальные в воде заметно не растворяются.

Фосфиты № 3, 4, 5 во взаимодействие с соответствующими иодистыми алкилами до 200°, видимо, не вступают, выше 200° наступает разложение. Поэтому фениловые эфиры высших алкилфосфиновых кислот были получены нами другим методом.

Получение продуктов присоединения иодистых алкилов к трифенилфосфиту. Продукты присоединения иодистых алкилов к трифенилфосфиту мы получали согласно опытам Михаэлиса. Смесь равномолекулярных количеств трифенилфосфита и иодистого алкила запаивалась в трубку и последняя нагревалась при определенной температуре (в табл. 2 — температура получения) до тех пор, пока не прекращалось уменьшение объема. Все продукты присоединения (за исключением одного) получены в кристаллическом виде и перекристаллизованы из смеси дихлорэтан — эфир; их свойства приведены в табл. 2.

Продукт присоединения иодистого изобутила (21) не удалось очистить настолько, чтобы получить удовлетворительные цифры анализа, хотя продукт очищался четырьмя тщательными перекристаллизациями и две последних из них точку плавления кристаллов уже не меняли. В чем причина несовпадения анализов — выяснить не удалось.

Таблица 1

№ по пор.	Эфир	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %
1	$(C_6H_5O)_2POCH_3$	165,5—166,5 (12)	1,1644 (23°)	1,5528 (23°)	68,18	68,10	56
2	$(C_6H_5O)_2POC_2H_5$	182—183 (17,5)	1,1372 (21°)	1,5475 (21°)	73,18	72,72	60,5
3	$(C_6H_5O)_2PO$ i-C_3H_7	170—171 (10)	1,1073	1,5394	78,20	77,33	58
4	$(C_6H_5O)_2PO$ n-C_4H_9	187—187,5 (9,5)	1,0967 (21°)	1,5370 (21°)	82,66	81,95	52
5	$(C_6H_5O)_2PO$ i-C_4H_9	180,5—181 (9)	1,0952 (21°)	1,5358 (21°)	82,62	81,95	68
6	$C_6H_5OP(OCH_3)_2$	96—97 (9)	1,1267	1,5053	49,03	48,61	50,6
7	$C_6H_5OP(OC_2H_5)_2$	113 (11)	1,0659	1,4933	58,44	57,85	35,3
8	$CH_3PO(OCH_3)(OC_6H_5)$	135—136 (11)	1,1914	1,5054	46,37	46,41	98,5
9	$C_2H_5PO(OC_2H_5)(OC_6H_5)$	142,5—143,5 (12,5)	1,1197	1,4922	55,52	55,65	84
10	$CH_3PO(OC_6H_5)_2$	192—192,5 (9)	1,2058	1,5518	65,75	65,90	88,3
11	$C_2H_5PO(OC_6H_5)_2$	202 (13)	1,1799	1,5451	70,29	70,52	80
12	i-$C_3H_7PO(OC_6H_5)_2$	198—200 (10,5)	1,1497	1,5383	75,20	75,14	33,7
13	n-$C_4H_9PO(OC_6H_5)_2$	205—207,5 (11)	1,1293	1,5339	79,89	79,76	52
14	i-$C_4H_9PO(OC_6H_5)_2$	190—192 (11,5)					35
15	$C_6H_5CH_2PO(OC_6H_5)_2$	Т. пл. 66°	Т. пл. 104°				76

Таблица 2

№ по пор.	Вещество	Температура в °С: получения	Температура в °С: плавления	Количество J в %: найденное	Количество J в %: вычисленное	Выход в %
16	$(C_6H_5O)_3P{<}^{CH_2C_6H_5}_{J}$	120	112—114	24,23	24,02	Колич.
17	$(C_6H_5O)_3P{<}^{CH_3}$	130	130	28,31; 28,32	28,06	Колич.
18	$(C_6H_5O)_3P{<}^{C_2H_5}_{J}$	130	89—91	27,43; 27,31	27,16	Колич.
19	$(C_6H_5O)_3P{<}^{i\text{-}C_3H_7}_{J}$	160	110	26,58; 26,57	26,43	12,1
20	$(C_6H_5O)_3P{<}^{n\text{-}C_4H_9}_{J}$	170		В чистом виде не выделено		
21	$(C_6H_5O)_3P{<}^{i\text{-}C_4H_9}_{J}$	150	157—157,5	26,61; 26,67; 26,87	25,68	

Взаимодействие иодистых алкилтрифеноксифосфониев со спиртом. Фениловые эфиры высших алкилфосфиновых кислот, которые нам не удалось получить изомеризацией соответствующих смешанных фосфитов, мы приготовили по схеме (7). Свойства полученных эфиров приведены в табл. 1 (№ 12—15).

Термическое разложение иодистых алкилтрифеноксифосфониев. Все полученные иодистые алкилтрифеноксифосфонии подвергались нагреванию в запаянных трубках до 210—220°. При этом происходило разложение по схеме второй фазы арбузовской перегруппировки. Разложение сопровождалось процессами осмоления, особенно значительными у высших гомологов. Выделялись значительные количества иода , что весьма затрудняло последующую очистку. Иод мы удаляли новым приемом, именно триметилфосфитом. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Вещество	Т. разложения в °С (время в час.)	Выход в %		Т. кип. $RPO(OPh)_2$ в °С (р в мм рт. ст.)		n_D^{20} $RPO(OPh)_2$	
		C_6H_5J	$RPO(OPh)_2$	чистого	полученного	чистого	полученного
$(C_6H_5O)_3P(CH_3)J$	220 (20)	74	56	192—192,5 (9)	196—199 (12)	1,5518	1,5520
$(C_6H_5O)_3P(C_2H_5)J$	220 (20)	71	60	202 (13)	200—204 (12)	1,5451	1,5454
$(C_6H_5O)_3P(i\text{-}C_3H_7)J$	208 (15)	35	(50)	198—200 (10,5)	202—205 (12)	1,5383	1,5480
$(C_6H_5O)_3P(n\text{-}C_4H_9)J$	220 (15)	15	(51)	205—207,5 (11)	203—209 (10)	1,5339	1,5410
$(C_6H_5O)_3P(CH_2C_6H_5)J$	208 (20)	15	—	—	—	—	—
$(C_6H_5O)_3P(i\text{-}C_4H_9)J$	210 (15)			Выделен только кристаллический иод			

В продуктах разложения иодистого н. бутилтрифеноксифосфония омылением высококипящей фракции доказано наличие не менее 75% фенилового эфира н. бутилфосфиновой кислоты (выделена кристаллическая н. бутилфосфиновая кислота). В продуктах разложения иодистого изопропилтрифеноксифосфония обнаружен только иодбензол. В высококипящей фракции содержится, вероятно, фениловый эфир изопропилфосфиновой кислоты, хотя выделить из продуктов омыления самую изопропилфосфиновую кислоту не удалось.

Образование и разложение иодистых алкилтрифеноксифосфониев является подтверждением схемы арбузовской перегруппировки, предложенной ее автором.

Изучение кинетики реакций. Методика наблюдений над кинетикой изомеризации основана на изменении объема реакционной смеси и весьма подробно описана А. Е. Арбузовым [8]. Без каких-либо существенных изменений она была использована и в наших опытах. Реакционные смеси

брались с соотношением реагентов моль па моль. Каждая реакция изомеризации фосфитов и присоединения иодистых алкилов к трифенилфосфиту изучалась при двух разных температурах. Из полученных цифр вычислялся температурный коэффициент реакции и все реакции приводились к одной температуре.

В табл. 4. приведены основные данные опытов изомеризации, в табл. 5— данные опытов присоединения.

Таблица 4

Исходная смесь	Температура опыта в °C	Время превращения в мин.				Темп. коэфф.	Время 100% превращения, приведен. к 100°, в час.
		25%	50%	75%	100%		
$(C_6H_5O)_2POCH_3+CH_3J$	80,3 92	108 49	200 92	315 146	790 345	1,94	3,6
$(C_6H_5O)_2POC_2H_5+C_2H_5J$	110 156	6,25 час. 16,5	13,25 час. 35	21,67 час. 62,5	60 час. 195	1,96	117,5
$C_6H_5OP(OCH_3)_2+CH_3J$	64,5 72	48 28	86 45	130 64	315 180	2,34 (2,06)	0,41
$C_6H_5OP(OC_2H_5)_2+C_2H_5J$	110 130	66 14	133 30	222 55	507 195	2,10	17,7

Таблица 5

RJ	Температура опыта в °C	Время присоединения в час.				Темп. коэфф.	Время 100% присоединения, приведен. к 100°, в час.
		25%	50%	75%	100%		
$C_6H_5CH_2J$	110 130	0,484 0,14	0,833 0,23	1,25 0,35	3,75 1,65	1,88	8,52
CH_3J	110 130	0,63 0,17	1,33 0,33	2,53 0,64	10,75 2,50	1,97	19,4
C_2H_5J	110 155	18,0 0,724	38,5 1,326	70,0 2,20	— 8,50	2,10	510
-C_3H_7J	176	3,75	7,1	10,35	21,0	(2)	4200
-C_4H_9J	155 176	2,85 0,55	5,38 1,25	12,17 2,94	36,0 10,0	2,05	2120
-C_4H_9	155 176	4,71 1,26	5,22 1,52	5,94 1,69	7,00 2,33	1,83	214

Полученные нами кривые изомеризации не являются кривыми реакций первого порядка, но также не могут быть описаны и уравнением Завидкого и Старонка (9). Поскольку присоединение иодистых алкилов к трифенилфосфиту сопровождается различными побочными процессами и ос-

молением, особенно в случае высших гомологов, кривые реакций не могут, разумеется, правильно характеризовать процесс. Однако в большинстве случаев они довольно близки к кривым реакций первого порядка.

Обращает на себя внимание присоединение иодистого изобутила к трифенилфосфиту, которое протекает значительно (раз в 10) быстрее, чем присоединение иодистого н. бутила, и в то же время обладает значительным индукционным периодом. Этот случай мы предполагаем изучить более подробно. Разложение иодистых алкилтрифеноксифосфониев сопровождается увеличением объема, что позволило провести наблюдения за кинетикой реакций тем же методом, что и в предыдущих опытах. Температура опытов 208°. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

Вещество	Время разложения в час.			
	25%	50%	75%	100%
$(C_6H_5O)_3P\langle^{CH_2C_6H_5}_{J}$	0,4	1,38	4,18	18,0
$(C_6H_5O)_3P\langle^{CH_3}_{J}$	3,2	7,8	15,6	30
$(C_6H_5O)_3P\langle^{C_2H_5}_{J}$	3,7	8,2	14,0	32
$(C_6H_5O)_3P\langle^{i\text{-}C_3H_7}_{J}$	2,4	5,1	9,5	19
$(C_6H_5O)_3P\langle^{n\text{-}C_4H_9}_{J}$	2,42	4,5	8,67	17,5

Чтобы выяснить влияние на скорость изомеризации продукта реакции, мы проделали ряд опытов изомеризации диметилфенилфосфита, причем в исходную смесь эквимолекулярных количеств иодистого метила и фосфита мы добавляли перед началом опыта различные количества метилфенилового эфира метилфосфиновой кислоты. Все опыты проводились при температуре 64,5°; состав исходной смеси $C_6H_5OP(OCH_3)_2 + xCH_3PO(OCH_3)(OC_6H_5) + CH_3J$. Результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

x	Время, в течение которого прореагировало фосфита, в мин.			
	25%	50%	75%	100%
0,000	48	86	130	315
0,200	39	71	110	240
0,500	34	67	107	230
1,000	32	62	105	240

Предварительное добавление в исходную смесь изомера, как видно, ускоряет течение реакции. Постепенное ускорение изомеризации, отмеченное разными авторами и нами, объясняется автокаталитическим действием продукта реакции, который, по-видимому, является растворителем, в котором скорость реакции изомеризации заметно больше, нежели в исходной смеси.

ВЫВОДЫ

1. Синтезировано несколько новых эфиров фенилфосфористой и дифенилфосфористой кислот.

2. В ряду эфиров дифенилфосфористой кислоты только метиловый и этиловый эфиры гладко изомеризуются. Высшие гомологи при взаимодействии с соответствующими иодистыми алкилами разлагаются.

3. Получен ряд новых продуктов присоединения иодистых алкилов к трифенилфосфиту.

4. Продукты присоединения иодистых метила, этила и н. бутила к трифенилфосфиту при температуре 210—220° разлагаются по схеме второй стадии арбузовской перегруппировки.

5. Из продуктов присоединения иодистых бензила, изопропила, н. бутила и изобутила к трифенилфосфиту реакцией со спиртом получены фениловые эфиры соответствующих алкилфосфиновых кислот, чем подтверждено строение продуктов присоединения.

6. Выводы 3, 4 и 5 показывают, что арбузовская перегруппировка протекает в 2 фазы с образованием промежуточных продуктов присоединения.

7. Показано, что продукты изомеризации фосфитов являются веществами, ускоряющими процесс изомеризации. Поэтому реакция изомеризации есть реакция автокаталитическая.

8. Иодистый изобутил присоединяется к трифенилфосфиту значительно быстрее нормального изомера. Реакция присоединения иодистого изобутила, в отличие от остальных изученных иодистых алкилов, обладает большим индукционным периодом.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
19.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, СПб, 1905.
2. A. Michaelis, W. La-Coste, Ber. 18, 2109 (1885); A. Michaelis, R. Kaehne, Ber. 31, 1048 (1898).
3. А. Е. Арбузов, Г. Х. Камай и Л. В. Нестеров, Труды КХТИ 16, 17 (1951).
4. P. Rumpf, Bull. Soc. Chim., 128 C (1951).
5. Н. А. Меншуткин, ЖРФХО 22, 393 (1890).
6. W. Gerrard, W. J. Green, J. Chem. Soc. 1951, 2550.
7. А. Н. Пудовик, ДАН 84, 519 (1952).
8. А. Е. Арбузов, О явлениях катализа в области превращения некоторых соединений фосфора, Казань, 1914.
9. J. Zawidski, W. Staronka, C. A. 11, 2294 (1917).
10. W. Staronka, C. 2, 366 (1927).
11. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 66, 109 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 3

М. И. КАБАЧНИК и Т. А. МАСТРЮКОВА

ОБ АТОМНОЙ РЕФРАКЦИИ ФОСФОРА И СЕРЫ В ДИТИОФОСФАТАХ

Атомная рефракция фосфора в органических соединениях, как известно, сильно подвержена конститутивным влияниям. Она зависит от валентного состояния элемента и от характера образованных им связей. Определению атомной рефракции фосфора были посвящены работы Ковалевского [1], Арбузова [2], Джонса, Дэвиса и Дайка [3] и др. В 1948 г. одним из нас [4] были выведены наиболее вероятные значения атомных рефракций фосфора в некоторых типах фосфорорганических соединений. Так, для линии D натрия для триалкилфосфитов было определено значение 7,04, для триалкилфосфатов, алкилхлорфосфатов и других производных фосфорной кислоты — 3,76, для производных моноалкилфосфиновых кислот (эфиров и хлорангидридов) — 4,27. Эти константы выведены при использовании общепринятых атомных констант рефракции Айзенлора, причем для хлора, связанного с фосфором, принималось значение, определенное для хлорангидридного атома хлора — 6,336 [5], а для кислорода P=O-группы — 2,211. Приведенными значениями атомных рефракций фосфора пользуются с тех пор многие исследователи [6], получая хорошую сходимость найденных и вычисленных значений молекулярных рефракций фосфорорганических веществ.

Для вычисления молекулярных рефракций тиофосфорорганических веществ в настоящее время нет надежных данных по атомной рефракции серы, связанной с фосфором, в различных типах тиофосфорорганических соединений. Джонс, Дэвис и Дайк [3] вычислили атомные рефракции серы в триметилтионфосфате и триметилтиолфосфате, соответственно, 6,23 и 7,49. Эти значения рассчитаны при использовании атомных констант углерода, водорода и кислорода, отличных от констант Айзенлора, и атомной рефракции фосфора — 9,14. При соответствующем пересчете получаются величины 9,68 для серы P=S-группы и 8,12 для серы в P — S — R-группе. Если первое из этих значений подтверждается более поздними данными [7], то величина атомной рефракции тиольной серы в фосфорорганических соединениях остается установленной лишь на одном упомянутом примере.

Расчеты молекулярных рефракций фосфорорганических соединений показывают, что, при использовании приведенных выше атомных констант для фосфора, величины атомных рефракций углерода, водорода, кислорода и галоидов и соответствующие инкременты конститутивных влияний остаются такими же, какие известны для соответствующих углеродистых соединений [4]. Поэтому представляет интерес выяснить, будут ли величины атомной рефракции серы, связанной с фосфором, соответствовать атомным рефракциям серы, связанной с углеродом.

Атомная рефракция серы в углеродистых соединениях была предметом многочисленных исследований. В обширной работе Буде и Рамбо [8] содержится обзор литературных данных по этому вопросу, и из большого числа примеров определены значения атомной рефракции серы для линии D натрия в разнообразных тиосоединениях. В частности, для кратносвязан

ной серы тиокетонов получено значение 9,70, для серы алкилмеркаптанов 7,81, диалкилсульфидов 8,00 и алкиларилсульфидов 9,20. Группа S_2 в алкилксантогенатах $RO-C(=S)-SR'$ и эфирах дитиокислот $R-C(=S)-SR'$ характеризуется, по их данным, средней групповой рефракцией 18,78. Рефракция серы в алкилсульфидах, по Фогелю [9], 7,92. Для алкилксантогенатов он приводит способ расчета групповых рефракций, отличный от общепринятого. Если рассчитать обычным образом групповую рефракцию S_2 по его экспериментальным данным, то получается значение 18,67, что хорошо совпадает с данными Буде и Рамбо.

Синтезировав впервые в чистом виде диалкилдитиофосфаты [10] $(RO)_2PSSH$, являющиеся фосфорными аналогами ксантогеновых кислот, мы определили групповую рефракцию двух атомов серы в этих соединениях*. Она оказалась равной $18{,}82 \pm 0{,}07$, т. е. почти равной величине 18,78, выведенной Буде и Рамбо для двух атомов серы алкилксантогенатов и эфиров дитиокислот. В целях проведения более полного сравнения атомной рефракции серы в производных дитиофосфорной и дитиоугольной кислот мы синтезировали, кроме упомянутых диалкилдитиофосфатов, также триалкилдитиофосфаты $(RO)_2PS(SR)$ и ряд ацильных производных диалкилдитиофосфорной кислоты двух типов:

$$(RO)_2P(=S)SCOCH_3; \quad (RO)_2P(=S)SCOOR'$$

Полученные данные приведены в таблице.

Оказалось, что среднее значение групповой рефракции для S_2 в триалкилдитиофосфатах равно $18{,}72 \pm 0{,}07$, а в ацильных производных — $19{,}77 \pm 0{,}03$.

Как видно из таблицы, в пределах одного типа соединений рефракция группы S_2 сохраняет постоянную величину, причем отклонения от среднего значения невелики и не превышают обычных ошибок измерения. Сравнение рефракции группы S_2 в триалкилдитиофосфатах и алкилксантогенатах (18,72 и 18,78) показывает, что группа S_2 обладает одинаковой рефракцией в соединении с фосфором и с углеродом. Это еще раз подтверждает приведенное выше положение о равенстве атомных рефракций элементов в связи с углеродом и с фосфором.

Ацильные производные диалкилдитиофосфатов характеризуются бо́льшим значением групповой рефракции двух атомов серы — 19,77. Эту величину следовало бы сравнить с рефракцией серы в соответствующих ацильных производных дитиоугольной кислоты $RO-C(=S)-SCOOR'$. Вещества этого типа известны. Так, этиловое производное имеет d_4^{20} 1,180 и n_D^{20} 1,527 [11]. Отсюда рефракция двух атомов серы AR_{S_2} 19,53, что близко к величине 19,77, полученной нами для ацильных производных диалкилдитиофосфорных кислот.

Как упоминалось выше, величина атомной рефракции серы, связанной с фосфором в $P=S$-группе триметилтионфосфата, равна 9,68, т. е. очень близка к атомной рефракции тиокетонной серы — 9,70. Если предполо-

* В цитируемой статье [10] на стр. 729 опечатка — величина атомной рефракции тиольной серы указана 9,34 вместо 9,06.

№ по пор.	Формула соединения	Т. кип. в °C (p в мм рт ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено MR_D	AR_{S_2}	Среднее значение AR_{S_2}
1	$(CH_3O)_2PSSH$	62—68 (4,5)	1,5343	1,2888	38,16	18,58	
2	$(C_2H_5O)_2PSSH$	81,5—82,5 (5)	1,5070	1,1654	47,56	18,74	
3	$(C_3H_7O)_2PSSH$	85—86 (3)	1,4987	1,1040	56,96	18,91	18,82±0,07
4	$(i\text{-}C_3H_7O)_2PSSH$	71—72 (3)	1,4918	1,0911	56,96	18,91	
5	$(i\text{-}C_4H_9O)_2PSSH$	93 (4)	1,4889	1,0558	66,23	18,94	
6	$(CH_3O)_2PS(SCH_3)$	101—101,5 (16,5)	1,5292	1,2415	42,79	18,59	
7	$(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$	115—115,5 (10)	1,5013	1,1168	56,56	18,50	
8	$(C_3H_7O)_2PS(SC_3H_7)$	115—116 (3)	1,4955	1,0561	70,85	18,94	18,72±0,07
9	$(i\text{-}C_3H_7O)_2PS(SC_3H_7\text{-}i)$	91—92 (3)	1,4843	1,0351	70,90	18,99	
10	$(i\text{-}C_4H_9O)_2PS(SC_4H_9\text{-}i)$	148—149 (4)	1,4859	1,0159	84,33	18,57	
11	$(C_2H_5O)_2PS(SCOCH_3)$	98 (2)	1,5154	1,1898	57,89	19,82	
12	$(i\text{-}C_3H_7O)_2PS(SCOCH_3)$	100—101 (3)	1,4979	1,1177	67,21	19,90	
13	$(i\text{-}C_4H_9O)_2PS(SCOCH_3)$	125—126 (3)	1,4929	1,0793	76,56	19,71	
14	$(C_2H_5O)_2PS(SCOOCH_3)$	105—106 (3,5)	1,5063	1,2171	59,66	19,95	
15	$(C_2H_5O)_2PS(SCOOC_2H_5)$	115 (4)	1,5001	1,1891	63,90	19,57	19,77±0,03
16	$(C_2H_5O)_2PS(SCOOC_3H_7)$	125 (5,5)	1,4981	1,1620	68,70	19,75	
17	$(C_2H_5O)_2PS(SCOOC_4H_9\text{-}i)$	162—163 (6)	1,4889	1,1281	73,25	19,68	
18	$(C_2H_5O)_2PS(SCOOC_5H_{11}\text{-}i)$	137—138 (4)	1,4925	1,1179	78,04	19,85	
19	$(i\text{-}C_3H_7O)_2PS(SCOOC_2H_5)$	109—109,5 (3)	1,4894	1,1301	73,18	19,61	
20	$(i\text{-}C_3H_7O)_2PS(SCOOC_5H_{11}\text{-}i)$	137—138 (3)	1,4841	1,0773	87,24	19,82	

жить, что это значение сохраняется и в диалкилдитиофосфатах, то можно отсюда вычислить атомную рефракцию тиольной серы в группах P — S — H и P — S — R и тиоангидридной серы в группе P — S — CO —; получаются следующие значения: 9,12, 9,02 и 10,07. Вторую из приведенных величин нужно сравнить с величиной 8,12, найденной Джонсом, Девисом и Дайком для триметилтиолфосфата. Является ли несовпадение их ($\Delta = 0{,}90$) следствием конститутивных влияний или же связано с недостаточной точностью определения рефракции тиольной серы, основанном у упомянутых авторов на одном только наблюдении, сказать пока нельзя.

Синтез диалкилдитиофосфатов и триалкилдитиофосфатов описан нами ранее [10]. Диалкилдитиофосфаты получали также Малатеста и Лавероне [12]. Ацильные производные диалкилдитиофосфорных кислот были приготовлены нами с хорошими выходами из натриевых, калиевых или свинцовых солей соответствующих кислот и галоидных ацилов, например:

$$[(RO)_2PSS]_2Pb + 2R'COCl \rightarrow 2\,(RO)_2PSSCOR' + PbCl_2;$$
$$(RO)_2PSSK + ClCOOR' \rightarrow (RO)_2PSSCOOR' + KCl.$$

При этом ацетильные производные с равным успехом получаются как из калиевых и натриевых, так и из свинцовых солей диалкилдитиофосфорных кислот. Бензоильное производное может быть получено лишь из свинцовой соли. В свою очередь угольные производные получаются только из солей щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэтил-S-ацетилдитиофосфат получен: 1. Из диэтилдитиофосфата свинца. К 11,5 г (0,02 мол.) диэтилдитиофосфата свинца прибавлен хлористый ацетил 7,8 г (0,1 мол.). Смесь разогрелась, а осадок уменьшился в объеме. Реакционная смесь нагревалась с обратным холодильником на водяной бане при 65—80° в течение 2 час. По охлаждении осадок

хлористого свинца был отфильтрован и промыт бензолом. Получено 5,2 г (теорет. 5,56 г). Фильтрат был высушен над сульфатом натрия и разогнан в вакууме. После двух перегонок получено 7,8 г вещества с т. кип. 98° (2 мм).

Диэтил-S-ацетилдитиофосфат получен в виде жидкости, окрашенной в оранжевый цвет. Выход 85% от теорет.; n_D^{20} 1,5154; d_4^{20} 1,1898; найдено MR 57,89; вычислено MR 57,84.

Найдено %: C 31,55; 31,54; H 5,78; 5,85; P 13,63; 13,60
$C_6H_{13}O_3PS_2$. Вычислено %: C 31,58; H 5,70; P 13,60

2. Из диэтилдитиофосфата калия. К 10,12 г (0,05 мол.) диэтилдитиофосфата калия прибавлено 11,78 г (0,15 мол.) хлористого ацетила. Смесь сразу же разогрелась. Осадок превратился из кристаллического чешуйчатого в аморфный. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане при 65—70° с обратным холодильником в течение 2 час. По охлаждении осадок хлористого калия был отфильтрован и промыт бензолом; получено 3,6 г (теорет. 3,7 г). Фильтрат был высушен над прокаленным сульфатом натрия и разогнан в вакууме. После двух разгонок получено 8,15 г вещества, кипящего при 108—109 ° (4 мм). Выход 80% от теорет.; n_D^{20} 1,5122; d_4^{20} 1,1894; найдено MR 57,62; вычислено MR 57,84.

Диизопропил-S-ацетилдитиофосфат. Получен из 12,6 г (0,02 мол.) диизопропилдитиофосфата свинца и 6,3 г (0,08 мол.) хлористого ацетила так же, как диэтил-S-ацетилдитиофосфат. Получено 7,0 г (67% от теорет.). Диизопропил-S-ацетилдитиофосфат — светложелтая жидкость с т. кип. 100—101° (3 мм); n_D^{20} 1,4979; d_4^{20} 1,1177; найдено MR 67,21; вычислено MR 67,08.

Найдено %: P 12,15; 11,95
$C_8H_{17}O_3PS_2$ Вычислено %: P 12,11

Диизобутил-S-ацетилтиофосфат. Получен из 5,28 г (0,02 мол.) диизобутилдитиофосфата натрия и 4,71 г (0,06 мол.) хлористого ацетила. Выход 4,0 г (70% от теорет.); т. кип. 125—126° (3 мм). Диизобутил-S-ацетилдитиофосфат — жидкость, окрашенная в оранжевый цвет; n_D^{20} 1,4929; d_4^{20} 1,0793; найдено MR 76,56; вычислено MR 76,62.

Найдено %: P 10,96; 10,83
$C_{10}H_{21}O_3PS_2$. Вычислено %: P 10,91

Диизопропил-S-бензоилдитиофосфат. К 8,3 г (0,013 мол.) диизопропилдитиофосфата свинца прибавлено 4,2 г (0,03 мол.) хлористого бензоила. При комнатной температуре никаких заметных изменений реакционной смеси не было. При нагревании на водяной бане при температуре 70—80° осадок стал уменьшаться в объеме, из серого превратился в белый, и над осадком появился слой бесцветной жидкости. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение получаса до тех пор, пока жидкость над осадком не стала желтеть. По охлаждении вся реакционная смесь затвердела; она экстрагировалась эфиром и нерастворившийся осадок хлористого свинца отфильтровывался. Получено 4,7 г (теорет. 3,6 г). Фильтрат был высушен над прокаленным сульфатом натрия, и из него в вакууме отогнан эфир и избыток хлористого бензоила. Остаток закристаллизовался. После перекристаллизации из этилового спирта получено 6,7 г диизопропил-S-бензоилдитиофосфата с т. пл. 51—52°; выход 80% от теорет. Диизопропил-S-бензоилдитиофосфат получен в виде мелких призматических кристаллов, слегка окрашенных в розовато-сиреневый цвет. Хорошо растворимы в ацетоне, эфире, четыреххлористом углероде и петролейном эфире, не растворимы в воде.

Найдено %: P 9,78; 9,54
$C_{13}H_{19}O_3PS_2$. Вычислено %: P 9,75

Получение алкилугольных производных диалкилдитиофосфатов. К диалкилдитиофосфату калия или натрия прибавлялся алкилхлоругольный эфир, взятый в избытке. Только с метиловым эфиром хлоругольной кислоты реакция начиналась при комнатной температуре: реакционная смесь разогревалась, осадок быстро уменьшался, и появлялся слой бесцветной жидкости. Все остальные хлоругольные эфиры, от этилового до изоамилового, реагировали только при нагревании. Реакционная смесь нагревалась от получаса до 3—4 час. при температуре от 90 до 140—150°. Затем осадок хлористого калия или натрия отфильтровывался и промывался бензолом. Во всех случаях он получался количественно. Фильтрат высушивался над сульфатом натрия и разгонялся в вакууме. Алкилугольные производные диалкилдитиофосфатов были получены с выходом в 80—90% от теорет.

Диэтил-S-карбометоксидитиофосфат получен из 11,2 г (0,05 мол.) диэтилдитиофосфата калия и 9,4 г (0,1 мол.) метилового эфира хлоругольной кислоты. Получено 10,0 г (82% от теорет.). Диэтил-S-карбометоксидитиофосфат имеет т. кип. 105—106° (3,5 мм); n_D^{20} 1,5063; d_4^{20} 1,2171; найдено *MR* 59,66; вычислено *MR* 59,48.

Найдено %: P 12,73; 12,72
$C_6H_{13}O_4PS_2$. Вычислено %: P 12,70

Диэтил-S-карбэтоксидитиофосфат получен из 8,4 г (0,037 мол.) диэтилдитиофосфата калия и 5,4 г (0,05 мол.) этилового эфира хлоругольной кислоты; т. кип. 115° (4 мм); выход 8,7 г (91% от теорет.); n_D^{20} 1,5001; d_4^{20} 1,1891; найдено *MR* 63,90; вычислено *MR* 64,10.

Найдено %: P 12,04
$C_7H_{15}O_4PS_2$. Вычислено %: P 12,01

Диэтил-S-карбопропоксидитиофосфат. Из 8,4 г (0,037 мол.) диэтилдитиофосфата калия и 6,1 г (0,05 мол.) пропилового эфира хлоругольной кислоты получено 9,1 г (91% от теорет.) диэтил-S-карбопропоксидитиофосфата с т. кип. 125° (5,5 мм); n_D^{20} 1,4981; d_4^{20} 1,1620; найдено *MR* 68,70; вычислено *MR* 68,72.

Найдено %: C 35,65; 35,60; H 6,45; 6,40
$C_8H_{17}O_4PS_2$. Вычислено %: C 35,27 H 6,25

Диэтил-S-карбоизобутоксидитиофосфат получен из 4,2 г (0,018 мол.) диэтилдитиофосфата калия и 5,8 г (0,038 мол.) изобутилового эфира хлоругольной кислоты. Т. кип. 162—163° (6 мм); выход 4,3 г (84% от теорет.); n_D^{20} 1,4889; d_4^{20} 1,1281; найдено *MR* 73,25; вычислено *MR* 73,34.

Найдено %: C 37,98; 37,92; H 6,82, 6,77; P 10,89, 10,87
$C_9H_{19}O_4PS_2$. Вычислено %: C 37,76; H 6,64; P 10,84

Диэтил-S-карбоизоамилоксидитиофосфат. Из 4,2 г (0,018 мол.) диэтилдитиофосфата калия и 7,5 г (0,05 мол.) изоамилового эфира хлоругольной кислоты получено 4,3 г (84% от теорет.) диэтил-S-карбоизоамилоксидитиофосфата с т. кип. 137—138° (4 мм); n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 1,1179; найдено *MR* 78,04; вычислено *MR* 77,96.

Найдено %: C 40,18; 40,20; H 7,12; 7,15; P 10,23; 10,73
$C_{10}H_{21}O_4PS_2$. Вычислено %: C 40,00; H 7,00; P 10,34

Диизопропил-S-карбэтоксидитиофосфат получен из 8,8 г (0,037 мол.) диизопропилдитиофосфата натрия и 5,4 г (0,05 мол.) этилового эфира

хлоругольной кислоты. Т. кип. 109—109,5° (3 мм); выход 8,5 г (90% от теорет.); n_D^{20} 1,4894; d_4^{20} 1,1301; найдено MR 73,18; вычислено MR 73,34.

Найдено %: C 37,92; 38,00; H 6,75; 6,73; P 10,79; 10,84
$C_9H_{19}O_4PS_2$. Вычислено %: C 37,76; H 6,64; P 10,84

Диизопропил-S-карбоизоамилоксидитиофосфат. Из 4,4 г (0,018 мол.) диизопропилдитиофосфата натрия и 3,8 г (0,025 мол.) изоамилового эфира хлоругольной кислоты получено 5,1 г (90% от теорет.) диизопропил-S-карбоизоамилоксидитиофосфата с т. кип. 137—138° (3 мм); n_D^{20} 1,4841; d_4^{20} 1,0773; найдено MR 87,24; вычислено MR 87,19.

Найдено %: P 9,71; 9,74
$C_{12}H_{25}O_4PS_2$. Вычислено %: P 9,45

ВЫВОДЫ

1. Найдены значения групповой рефракции двух атомов серы в эфирах и смешанных ангидридах дитиофосфорной кислоты. Для диалкилдитиофосфатов $(RO)_2PSSH$ найдено AR_{S_2} 18,82; для триалкилдитиофосфатов $(RO)_2PS(SR)$ — 18,72; для диалкил-S-ацилдитиофосфатов $(RO)_2PSSCOX$ — 19,77.

2. Описан синтез S-ацильных и S-алкилугольных производных диалкилдитиофосфорной кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ковалевский, ЖРХО 29, 217 (1897).
2. А. Е. Арбузов, А. А. Иванов, ЖРХО 47, 2015 (1915).
3. W. J. Jones, W. C. Davies, W. J. Dyke J. Phys. Chem. 37, 594 (1933).
4. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 2, 219.
5. A. Eisenlohr, Z. phys. Chem. 75, 603 (1910).
6. G. M. Kosolapoff, Organophosphorous Compounds, N. Y.—L., 1950, стр. 7.
7. А. Н. Пудовик, Г. А. Заметаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 932; М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 1, 163 и др.
8. R. Boudet, R. Rambaud, Bull., 1948, 793.
9. A. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 1833.
10. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 4, 727; 1953, № 1, 121.
11. B. Holmberg, J. prakt. Chem. [2], 71, 265 (1905).
12. L. Malatesta, F. Laverone, Gazz. chim. ital. 81, 596 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

Б. А. АРБУЗОВ и Л. А. МУХАМЕДОВА

ДЕЙСТВИЕ СПИРТОВ НА ОКИСИ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРПЕНОВ

СООБЩЕНИЕ 3. АЦЕТАЛИ КАМФЕНИЛАНОВОГО АЛЬДЕГИДА

В предыдущей работе [1] Б. А. Арбузовым и Исаевой показано, что при действии первичных спиртов в присутствии серной кислоты на окись Δ^3-карена образуются продукты присоединения спиртов по окисному кольцу — третичные простые эфиры каренгликоля. При действии вторичных спиртов на окись реакция идет по двум направлениям: наряду с образованием нормального продукта присоединения спирта к окиси происходит частичная изомеризация окиси в непредельный альдегид. С третичным спиртом окись Δ^3-карена реагирует только в направлении образования непредельного альдегида.

Действие спиртов на окись камфена было изучено на примере действия метилового спирта. Главным продуктом реакции является диметиловый ацеталь камфениланового альдегида. Кроме того, выделено небольшое количество третичного метилового эфира камфенгликоля. Действие иных алкоголей, кроме метилового спирта, на окись камфена и на продукт ее изомеризации (камфениланового альдегид) изучено не было.

В настоящей работе излагаются результаты, полученные при действии на окись камфена этилового, н. бутилового, изобутилового, н. октилового, изопропилового спиртов и гликолей на камфениланового альдегид. При действии указанных первичных спиртов на окись камфена в присутствии серной кислоты были получены соответствующие ацетали камфениланового альдегида:

[окись камфена: CH_2, CH_2, CH, CH_2, CH, $C(CH_3)_2$, C—CH_2 с мостиком O] + 2 ROH → [CH_2, CH_2, CH, CH_2, CH, $C(CH_3)_2$, $CH-CH-(OR)_2$] + H_2O

Константы полученных ацеталей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Ацеталь камфениланового альдегида R-	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR вычислено	MR найдено	Выход %
Этиловый	113—114,5 (8,5)	1,4610	0,9414	65,74	65,95	35,9
н. Бутиловый	149—151 (6,0)	1,4650	0,9264	84,21	84,26	26,2
Изобутиловый	140—141 (7,0)	1,4612	0,9196	84,21	84,28	36,3
н. Октиловый	217—218 (4,0)	1,4665	0,8995	121,15	121,50	28,1

Реакция действия на окись камфена изопропилового спирта приводит к образованию продукта изомеризации окиси камфена — камфенилановому альдегиду, что доказано получением его семикарбазона.

Таким образом, окись камфена в присутствии серной кислоты превращается в камфениланоный альдегид, дающий с первичными спиртами ацеталь. В случае вторичного спирта образования ацеталя не происходит. Продуктов присоединения спиртов непосредственно по окисному кольцу обнаружить не удалось.

Все полученные нами ацетали камфениланового альдегида представляют собой бесцветные жидкости с камфорным запахом. С целью сравнения запаха синтезированных ацеталей камфениланового альдегида с запахом циклических ацеталей нами были получены соответствующие ацетали действием на камфениланоный альдегид гликолей в присутствии фосфорной кислоты. Константы ацеталей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Формула ацеталя	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR вычислено	MR найдено	Выход в %
CH_3 CH_3 C CH CH—CH(—O—CH_2)(—O—CH_2) CH_2 CH_2 CH CH_2	120—121 (14,5)	1,4877	1,0386	54,30	54,44	69,8
CH_3 CH_3 CH_3 C O—CH CH CH—CH CH_2 O—CH_2 CH_2 CH CH_2	118—119 (12)	1,4805	1,0100	58,92	59,20	86,0
CH_3 CH_3 C O—CH_2 CH CH—CH CH_2 CH_2 O—CH_2 CH_2 CH CH_2	127,5—128,5 (12)	1,4890	1,0285	58,92	59,03	63,0
CH_3 CH_3 C O—CH_2 CH CH—CH CH_2 CH_2 O—CH CH_2 CH CH_3 CH_2	126,5—127,5 (11)	1,4815	1,0013	63,54	63,80	72,0

Все полученные нами циклические ацетали обладают камфорным запахом и не представляют интереса для парфюмерии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие этилового спирта на окись камфена в присутствии серной кислоты. Взято в реакцию 15 г окиси камфена, 28 г этилового спирта и 0,18 г серной кислоты (уд. в. 1,8). К 19 г этилового спирта, содержащего

0,18 г серной кислоты, медленно прикапывался раствор окиси камфен в 9 г этилового спирта. Происходило разогревание реакционной смес температура которой повысилась до 40°. После того как температура сн зилась до 18°, серная кислота была нейтрализована этилатом натрия. П сле отгонки спирта остаток был разогнан в вакууме из колбы Арбузов Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 86—100° (9 мм); 1,3 г

Фр. II, т кип. 100—114° (8,5 мм); 5 г; n_D^{20} 1,4650

Фр. III, т. кип. 114—119° (8,5 мм); 7,4 г; n_D^{20} 1,4622

Из фракций II и III после двух разгонок была выделена фракция в к личестве 8 г со следующими константами: т. кип. 113—114,5° (8,5 мм n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 0,9414; найдено MR 65,95, вычислено для $C_{14}H_{26}O_2$ MR 65,7 Фракция — бесцветная маслянистая жидкость; перегонка ее над натрие не изменила констант.

Найдено %: C 74,15; 74,49; H 11,42; H 11,76
$C_{14}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 74,28; H 11,58

Для сравнения продуктов реакции был произведен опыт взаимоде ствия между камфенилановым альдегидом и этиловым спиртом в прису ствии серной кислоты. Взято в реакцию 10 г камфениланового альдеги и 30 мл этилового спирта. К 20 мл этилового спирта, содержащего две кап серной кислоты, медленно прикапывался раствор камфениланового альд гида в 10 мл этилового спирта. После нейтрализации серной кислоты эт латом натрия и отгонки спирта остаток был разогнан в вакууме. В резул тате двукратной разгонки был получен продукт реакции в количестве 4 со следующими константами: т. кип. 113—115° (8,5 мм); n_D^{20} 1,461 d_4^{20} 0,9418.

Действие н. бутилового спирта на окись камфена в присутствии сер ной кислоты. Взято в реакцию 15 г. окиси камфена, 44 г. н. бутилово спирта и 0,18 г серной кислоты (уд. в. 1,8). К 34 г н.бутилового спирта, с держащего 0,18 г серной кислоты, медленно прикапывался раствор окис камфена в 10 г н. бутилового спирта. Температура реакционной смеси п высилась до 48°. После того как температура снизилась до комнатно серная кислота была нейтрализована н. бутилатом натрия, спирт отогна при небольшом разрежении (200 мм) и остаток был разогнан в вакуум В результате двукратной разгонки выделен продукт реакции в колич стве 7,3 г со следующими константами: т. кип. 149—151° (6 мм); n_D^{20} 1,465 d_4^{20} 0,9264; найдено MR 84,26; вычислено для $C_{18}H_{34}O_2$ MR 84,21. Пр дукт реакции представляет бесцветную маслянистую жидкость и обладае камфорным запахом.

Найдено %: C 76,32; H 11,91
$C_{18}H_{34}O_2$. Вычислено %: C 76,53; H 12,13

Действие изобутилового спирта на окись камфена в присутствии серно кислоты. Взято в реакцию 15 г. окиси камфена, 44 г (56 мл) изобутилово спирта и 0,17 г серной кислоты (уд. в. 1,8). К 36 мл изобутилового спирт содержащего 0,17 г серной кислоты, медленно прикапывался раствор окис камфена в 20 мл изобутилового спирта. Температура реакционной смес повысилась до 50°. После нейтрализации изобутилатом натрия и отго ки спирта остаток был разогнан в вакууме. Разгонка дала следующие ре зультаты:

Фр. I, т. кип. до 138° (8 мм); 3 г; n_D^{20} 1,4863

Фр. II, т. кип. 138—140° (8 мм); 5 г; n_D^{20} 1,4682

Фр. III, т. кип. 140—143° (8 мм); 9 г; n_D^{20} 1,4615

В результате разгонки фракций II и III была выделена фракция в количестве 10,1 г с т. кип. 140—141° (7мм); n_D^{20} 1,4612; d_4^{20} 0,9196. Найдено *MR* 84,28; вычислено для $C_{18}H_{34}O_2$ *MR* 84,21. Продукт реакции представляет бесцветную маслянистую жидкость с камфорным запахом.

Найдено %: С 76,18; 76,25; Н 12,29; 12,24
$C_{18}H_{34}O_2$. Вычислено %: С 76,53; Н 12,13

Действие изопропилового спирта на окись камфена в присутствии серной кислоты. Взято в реакцию 15 г окиси камфена, 42 г изопропилового спирта и 0,17 г серной кислоты (уд. в. 1,8). Реакция проводилась так же, как и в предыдущих опытах. Происходило разогревание до 40°. После обычной обработки остаток был разогнан в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. до 80° (10 мм); 2,3 г
Фр. II, т. кип. 80—83° (10 мм); 8,1 г
Фр. III, т. кип. 83—120° (10 мм); 2,3 г
в остатке 3,4 г

При разгонке фракция II застывала в холодильнике.

П о л у ч е н и е с е м и к а р б а з о н а. Взято 1,3 г фракции с т. кип. 80—83° (10 мм), 1 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г уксуснокислого натрия. К раствору указанных количеств солянокислого семикарбазида и уксуснокислого натрия в небольшом количестве воды был прибавлен продукт с т. кип. 80—83° (10 мм), а также метиловый спирт до растворения продукта. При энергичном встряхивании выпал осадок, который был отфильтрован, промыт водой и высушен. Вес сырого продукта 2,4 г. После ряда перекристаллизаций из спирта (метилового и этилового) семикарбазон плавился при 191—192°. Температура плавления смешанной пробы с семикарбазоном камфениланового альдегида депрессии не дала.

Фракция III не исследовалась ввиду небольших количеств и растянутой температуры кипения.

Действие н. октилового спирта на окись камфена в присутствии серной кислоты. Взято в реакцию 10 г окиси камфена, 43 г октилового спирта и несколько капель серной кислоты. Реакция проводилась, как и в предыдущих опытах. После нейтрализации реакционной смеси октилатом натрия и отгонки избытка октилового спирта остаток был разогнан в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. до 206° (5 мм); 2,9 г; n_D^{20} 1,4740

Фр. II, т. кип. 207—216° (5 мм); 1,5 г; n_D^{20} 1,4712

Фр. III, т. кип. 216—219° (5 мм); 9,1 г; n_D^{20} 1,4672

Из фракции III после вторичной разгонки выделен продукт в количестве 7,3 г с т. кип. 217—218° (4 мм); n_D^{20} 1,4665; d_4^{20} 0,8995; найдено *MR* 121,5; вычислено для $C_{26}H_{50}O_2$ *MR* 121,15. Продукт реакции представляет бесцветную маслянистую жидкость с камфорным запахом.

Найдено %: С 78,96; Н 13,07
$C_{26}H_{50}O_2$. Вычислено %: С 79,12, Н 12,77

Действие на камфенилановый альдегид этиленгликоля. Взято в реакцию 10 г камфениланового альдегида и 4,1 г этиленгликоля и к полученной смеси добавлялась капля ортофосфорной кислоты. При нагревании немного выше 100° происходило отщепление воды, она отгонялась, а остатки ее отгонялись в вакууме. Разгонка дала следующие результаты:

Фр. I, т. кип. 100—110°; 0,8 г

Фр. II; т. кип. до 90° (11,5 мм); 2,5 г

Фр. III, т. кип. 90—113° (11,5 мм); 0,3 г; n_D^{20} 1,4940

Фр. IV, т. кип. 113—117° (11,5 мм); 9 г; n_D^{20} 1,4877

В остатке 0,3 г

При вторичной перегонке фракции IV выделен продукт со следующими константами: т. кип. 120—121° (14,5 мм); n_D^{20} 1,4877; d_4^{20} 1,0386. Найдено *MR* 54,44; вычислено для $C_{12}H_{20}O_2$ *MR* 54,30. Продукт реакции представляет бесцветную маслянистую жидкость с запахом, напоминающим запах камфоры.

Найдено %: C 73,67; 73,33; H 10,35; 10,29
$C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 73,42; H 10,27

Действие пропиленгликоля-1,2 на камфенилановый альдегид. Взято в реакцию 10 г камфениланового альдегида и 5 г пропиленгликоля-1,2 и к полученной смеси добавлялась капля ортофосфорной кислоты. Реакция проводилась, как и в предыдущем опыте. После отгонки воды остаток был разогнан в вакууме. Результат разгонки:

Фр. I, т. кип. 100—110° } 1,5 г
Фр. II, т. кип. до 80° (13,5 мм); }
Фр. III, т. кип. 80—119° (13,5 мм); 1,1 г

Фр. IV, т. кип. 119—121° (13 мм) 11,9 г; n_D^{20} 1,4810

В остатке 0,3 г

Фракция IV была перегнана еще раз, в результате чего получен продукт со следующими константами: т. кип. 118—119° (12 мм); n_D^{20} 1,4805; d_4^{20} 1,0100; найдено *MR* 59,20; вычислено для $C_{13}H_{22}O_2$ *MR* 58,92. Продукт реакции представляет бесцветную жидкость с камфорным запахом.

Найдено %: C 73,81; H 10,69
$C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 74,24; H 10,53

Действие триметиленгликоля на камфенилановый альдегид. Взято в реакцию 8,6 г камфениланового альдегида и 4,3 г триметиленгликоля; к полученной смеси добавлялась капля ортофосфорной кислоты. После отгонки воды, выделившейся в результате реакции, остаток был разогнан в вакууме. Получено:

Фр. I; т. кип. 100—110°; } 1,5 г
Фр. II, т. кип. до 100°; (12 мм); }
Фр. III, т. кип. 100—125°; (12 мм); 2,5 г

Фр. IV, т. кип. 125—129°; (12 мм); 7,5 г; n_D^{20} 1,4890

Фракция IV была перегнана еще раз, в результате чего получен продукт со следующими константами: т. кип. 127,5 — 128,5° (12 мм); n_D^{20} 1,4890;

d_4^{20} 1,0285; найдено MR 59,03, вычислено для $C_{13}H_{22}O_2$ MR 58,92. Продукт реакции представляет бесцветную жидкость с камфорным запахом.

Найдено %: C 73,91; H 10,46
$C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 74,24; H 10,53

Действие бутиленгликоля-1,3 на камфениловый альдегид. Взято в реакцию 8 г камфенилланового альдегида, 4,8 г бутиленгликоля-1,3 и капля ортофосфорной кислоты. Опыт проводился, как и в предыдущих случаях. Результаты разгонки следующие:

Фр. I, т. кип. 100—110°; (760 мм); } 2,4 г
Фр. II, т. кип. до 100°; (11 мм); }
Фр. III, т. кип. 100—126°; (11 мм); 0,3 г
Фр. IV, т. кип. 126—127,5°; (11 мм); 8,5 г
В остатке 0,5 г

Константы фракции IV следующие: n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 1,0013; найдено MR 63,80, вычислено для $C_{14}H_{24}O_2$ MR 63,54. Продукт реакции представляет бесцветную жидкость с камфорным запахом.

Найдено %: C 74,85; H 10,71
$C_{14}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 74,95; H 10,78

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие окиси камфена с первичными спиртами (этиловым, н. бутиловым, изобутиловым, н. октиловым) и вторичным спиртом (изопропиловым) в присутствии серной кислоты. Показано, что взаимодействие окиси камфена с первичными спиртами сопровождается изомеризацией окиси и образованием в качестве единственного продукта соответствующих ацеталей камфениланового альдегида.

2. В случае вторичных спиртов на примере изопропилового спирта показано, что реакция также сопровождается изомеризацией, но останавливается на стадии образования камфениланового альдегида, образования ацеталя не происходит.

3. При взаимодействии камфениланового альдегида с гликолями (этиленгликолем, пропиленгликолем-1,2, триметиленгликолем, бутиленгликолем-1,3 в присутствии фосфорной кислоты получены соответствующие циклические ацетали камфениланового альдегида.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
18.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и З. Г. Исаева, ЖОХ 19, 893 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

Б. А. АРБУЗОВ и Л. А. МУХАМЕДОВА

КОНДЕНСАЦИЯ КАМФОЛЕНОВОГО АЛЬДЕГИДА С КЕТОНАМИ И СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ

Окись α-пинена под действием бромистого цинка легко изомеризуется в камфоленовый альдегид (I) [1]. Камфоленовый альдегид изомерен циклоцитралям. Структура его, однако, резко отличается от структуры циклоцитралей.

(окись α-пинена) → $H_3C{-}C{=}CH{-}CH_2{-}CH(C(CH_3)_2){-}CH_2{-}CHO$ (I) $+ CH_3CO{-}CH_3$ → $H_3C{-}C{=}CH{-}CH_2{-}CH(C(CH_3)_2){-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$ (II)

При конденсации камфоленового альдегида с ацетоном можно ожидать образования кетона (II), изомерного иононам. С целью выяснения влияния структуры на запах соединений, изомерных иононам, нами была проведена конденсация камфоленового альдегида с ацетоном и некоторыми другими кетонами*.

При конденсации камфоленового альдегида с ацетоном в присутствии водной щелочи был получен кетон (II), содержавший примесь альдольной формы, освободиться от которой полностью при перегонке не удавалось. При перегонке продукта над кристалликом камфорсульфоновой кислоты происходило отщепление воды и после вторичных перегонок кетон (II) был получен в чистом виде. Константы кетона следующие: т. кип. 132—134° (10 мм); n_D^{20} 1,4893; d_4^{20} 0,9196; найдено MR 60,40; вычислено для $C_{13}H_{20}OF_2$ MR 59,11; ε 1,29. Кетон представляет собой маслянистую жидкость очень слабого желтовато-зеленого цвета с приятным запахом, напоминающим запах ионона. Выход чистого продукта 44% от теоретич. Семикарбазон имел т. пл. 136—137°. Б. Ш. Хуснутдинов дает для кетона (II) следующие константы: т. кип. 142° (19 мм); n_D^{20} 1,4835; d_4^{20} 0,9161; MR 59,96; температура плавления для семикарбазона 160—161°. Эти константы, за исключением точки плавления семикарбазона, близки к полученным нами.

Конденсация камфоленового альдегида с метилэтилкетоном при действии алкоголята натрия дает плохие выходы. Лучшие результаты были получены при применении водной щелочи. Продукт реакции после удаления альдольной формы перегонкой над камфорсульфоновой кисло-

* Некоторые из приводимых в настоящей статье синтезов были проведены в нашей лаборатории Б. Ш. Хуснутдиновым. Б. Ш. Хуснутдинов погиб в Великой Отечественной войне. В его работах даны лишь некоторые константы соединений без описания условий их получения.

той дал кетон $C_{14}H_{22}O$ со следующими константами: т. кип. 111,5—113,5° (3 мм); n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 0,9239; найдено *MR* 64,68; вычислено для $C_{14}H_{22}OF_2$ *MR* 63,73; ε 0,95. Выбора строения кетона в смысле формул (III) и (IIIa) не производилось. На основании литературных данных [3], строение (III) следует считать более вероятным.

```
           CH3  CH3
             \  /
              C
             / \
     H3C — C     CH — CH2 — CH = CH — CO — CH2 — CH3;
           ||    |
           CH — CH2
```

(III)

```
           CH3  CH3
             \  /
              C                      CH3
             / \                      |
     H3C — C     CH — CH2 — CH = C — CO — CH3
           ||    |
           CH — CH2
```

(IIIa)

Камфоленальметилэтилкетон представлял жидкость зеленоватого цвета с запахом, напоминающим запах ионона. Семикарбазон кетона имел т. пл. 203—204°. Хуснутдинов для указанного кетона дает только т. кип. 147° (14 мм); d_4^{20} 0,9421 и температуру плавления семикарбазона 203—204°. Точка кипения кетона и высокий удельный вес указывают, очевидно, на примесь альдоля, который нам удалось удалить лишь перегонкой над камфорсульфоновой кислотой.

Камфоленовый альдегид легко реагирует с ацетофеноном в присутствии водной щелочи. Продукт конденсации (IV) после удаления альдоля представлял маслянистую жидкость желто-зеленого цвета со слабым приятным запахом и следующими константами: т. кип. 165—166,5° (2 мм); n_D^{20} 1,5495; d_4^{20} 0,9986; найдено *MR* 81,04; вычислено для $C_{18}H_{22}OF_3$ *MR* 78,60; ε 2,4. Хуснутдинов дает для этого кетона следующие константы: т. кип. 201—202° (12 мм); n_D^{20} 1,5433; d_4^{20} 0,9996 *MR* 80,2; температура плавления семикарбазона 154—155°.

Окись мезитила с камфоленовым альдегидом дала кетон (V), получить который в аналитически чистом виде не удалось. Кетон обладал следующими константами: т. кип. 153—155° (6 мм); n_D^{20} 1,5093; d_4^{20} 0,9294; найдено *MR* 74,69; вычислено для $C_{16}H_{24}OF_3$ *MR* 72,49; ε 2,20. Хуснутдинов дает для кетона (V) несколько отличные константы: т. кип. 169—171° (10 мм); n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,9312; *MR* 73,46; ε 0,96. Такая сравнительно небольшая экзальтация не согласуется со структурой кетона (V), содержащего три сопряженные связи. Очевидно, продукт Хуснутдинова содержал примесь альдоля.

```
           CH3  CH3
             \  /
              C
             / \
     H3C — C     CH — CH2 — CH = CH — CO — C6H5;
           ||    |
           CH — CH2
```

(IV)

```
         CH3  CH3
           \  /
            C                                                    CH3
           / \                                                   |
   H3C — C    CH — CH2 — CH = CH — CO — CH = C — CH3
         ||    |
         CH—CH3
```

(V)

Камфоленовый альдегид конденсируется с метилгептеноном в присутствии метилата натрия. С небольшим выходом был выделен продукт конденсации — кетон (VI) или (VIa), обладавший следующими константами: т. кип. 164—166° (5 мм); n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,9145; найдено *MR* 83,10; вычислено для $C_{18}H_{28}OF_3$ *MR* 81,73; ε 1,37. Камфоленальметилгептенон обладает слабым приятным запахом. Исследования строения кетона в смысле выбора между формулами (VI) и (VIa) не производилось. Формула (VI) является более вероятной.

```
         CH3  CH3
           \  /
            C                                                                  CH3
           / \                                                                 |
   H3C — C    CH — CH2 — CH = CH — CO — CH2 — CH2 — CH = C — CH3;
         ||    |
         CH—CH2
```

(VI)

```
         CH3  CH3                          CH3
           \  /                            |
            C                              CO                 CH3
           / \                             |                  |
   H3C — C    CH — CH2 — CH = C — CH2 — CH = C — CH3
         ||    |
         CH—CH2
```

(VIa)

При конденсации камфоленового альдегида с уксусноэтиловым эфиром был получен камфоленальуксусный эфир (VII) со следующими константами: т. кип. 126—128° (5 мм); n_D^{20} 1,4745; d_4^{20} 0,9478; найдено *MR* 66,00; вычислено для $C_{14}H_{22}O_2F_2$ *MR* 65,37; ε 0,63.

Ацетоуксусный эфир при конденсации с камфоленовым альдегидом дал камфоленальацетоуксусный эфир (VIII), обладавший следующими константами: т. кип. 132,5—134,5 (2 мм); n_D^{20} 1,4857; d_4^{20} 0,9910; найдено *MR* 76,52; вычислено для $C_{16}H_{24}O_3F_2$ *MR* 74,62; ε 1,90.

```
         CH3  CH3
           \  /
            C
           / \
   H3C — C    CH — CH2 — CH = CH — COOC2H5;
         ||    |
         CH—CH2
```

(VII)

```
         CH3  CH3                   CH3
           \  /                     |
            C                       CO
           / \                      |
   H3C — C    CH — CH2 — CH = C — COOC2H5
         ||    |
         CH—CH2
```

(VIII)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Камфоленовый альдегид, употреблявшийся нами в качестве исходного продукта, был получен путем изомеризации окиси пинена бромистым цинком; окись пинена в свою очередь получалась из α-пинена окислением ее гидроперекисью ацетила в эфирном растворе. Температура кипения камфоленового альдегида 83—84° (13 мм); n_D^{20} 1,4652.

Конденсация камфоленового альдегида с ацетоном. Взято в реакцию 20 г альдегида, 35 г ацетона, 300 мл воды и к этой смеси прибавлено 50 мл 2 N раствора едкого натра. Реакционная смесь взбалтывалась на машине в течение 60 час. После нейтрализации винной кислотой смесь проэкстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена прокаленным сульфатом натрия. Эфир был отсосан при небольшом разрежении, остаток разогнан в вакууме из колбы Арбузова. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 100° (10 мм); 2 г; n_D^{20} 1,4812

Фр. II, т. кип. 100—131° (10 мм); 5 г; n_D^{20} 1,4833

Фр. III, т. кип. 131—146° (10 мм); 12,8 г; n_D^{20} 1,4882

В остатке 2,1 г смолистой массы

Фракция III была разогнана еще раз с камфорсульфоновой кислотой в трубке холодильника были замечены капельки воды. Выделены:

Фр. I, т. кип. до 131,5° (9 мм); 1,2 г; n_D^{20} 1,4870

Фр. II, т. кип. 131—133,5° (9 мм); 11 г; n_D^{20} 1,4892

После еще одной разгонки был получен продукт со следующими константами: т. кип. 132—134° (10 мм); n_D^{20} 1,4893; d_4^{20} 0,9196; найдено MR 60,40; вычислено для $C_{13}H_{20}OF_2$ MR 59,11; ε 1,29. Продукт реакции представляет маслянистую жидкость очень слабо желтовато-зеленоватого цвета приятным запахом, напоминающим запах ионона.

Найдено %: C 80,78; H 10,47
$C_{13}H_{20}O$. Вычислено %: C 81,17; H 10,48

Получение семикарбазона. Взято 1 г солянокислого семикарбазида, 1,5 г уксуснокислого натрия и 1,7 г продукта конденсации ацетона с камфоленовым альдегидом. Получено сырого семикарбазона 2,1 г. После четырех перекристаллизаций из этилового и метилового спиртов семикарбазон плавился при 136—137°. Пятая перекристаллизация температуры плавления не изменила. Так как температура плавления данного семикарбазона близка к температуре плавления семикарбазона исходного альдегида (температура плавления семикарбазона камфоленового альдегида 137—138°), то была определена температура плавления смеси, которая показала депрессию примерно на 20°. Анализ семикарбазона на азот, по Дюма, дал следующие результаты:

Найдено %: N 17,19
$C_{14}H_{23}ON_3$. Вычислено %: N 16,86

Конденсация камфоленового альдегида с метилэтилкетоном. Взято в реакцию 17 г альдегида, 8 г метилэтилкетона и к полученной смеси прибавлено 2 г металлического натрия в 40 мл этилового спирта. Раствор окрасился очень быстро в темнокрасный цвет, температура реакционной смеси

поднялась до 50°. Через 2 мин. после прибавления алкоголята раствор б нейтрализован винной кислотой. После разбавления водой реакционн смесь была экстрагирована эфиром, эфирный слой высушен сульфат натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме. Пол чены фракции:

Фр. I, т. кип. до 141° (10 мм); 4 г

Фр. II, т. кип. 141—143° (10 мм); 2,5 г; n_D^{20} 1,4860

Фр. III, т. кип. 143—155° (10 мм); 1,7 г; n_D^{20} 1,4868

Остаток 12,5 г

Ввиду неудовлетворительного выхода продукта, реакция была повторе по другому способу. Взято в реакцию 17 г альдегида, 30 г метилэтилкетон 300 мл воды и 45 мл 2 N раствора едкого натра. Реакционная смесь взба тывалась на машине в течение 60 час. После обычной обработки остат был разогнан в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. до 124° (4,5 мм); 8 г

Фр. II, т. кип. 125—132° (4,5 мм); 13,6 г; n_D^{20} 1,4885

Остаток 1,2 г

Фракция II перегонялась с камфорсульфоновой кислотой, замет были в трубке холодильника значительные количества капелек воды. В р зультате еще одной разгонки был выделен продукт в количестве 10, со следующими константами: т. кип. 111,5—113,5° (3 мм); n_D^{20} 1,49 d_4^{20} 0,9239; найдено MR 64,68; вычислено для $C_{14}H_{22}OF_2$ MR 63, ε 0,95. Продукт реакции представляет слабо зеленоватую маслянист жидкость с запахом кедрового дерева. При разбавлении запах напомина запах ионона.

Найдено %: C 81,43; H 10,92
$C_{14}H_{22}O$. Вычислено %: C 81,52; H 10,75

Получение семикарбазона. Взято 1 г солянокислого семикарбази 1,5 г уксуснокислого натрия, 1,8 г продукта конденсации камфоленов альдегида с метилэтилкетоном. Через 30 мин. выпал семикарбазон, ко рый был отфильтрован, промыт водой и высушен. Вес сырого проду 2,8 г. После трех перекристаллизаций температура плавления семикар зона 203—204°. Четвертая перекристаллизация температуры плавления изменила. Анализ семикарбазона на азот, по Дюма, дал следующие резу таты:

Найдено %: N 16,26
$C_{15}H_{25}ON_3$ Вычислено %: N 15,95

Конденсация камфоленового альдегида с ацетофеноном. Взято в ре цию 18,7 г альдегида, 24 г ацетофенона, 300 мл воды и к получен смеси прилито 50 мл 2 N раствора едкого натра. Реакционная см взбалтывалась на машине в течение 75 час. После нейтрализации вин кислотой раствор был проэкстрагирован эфиром, эфирный слой высу сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в кууме:

Фр. I, т. кип. до 100° (13 мм); 20 г

Фр. II, т. кип. 100—170° (13—6 мм); 3,7 г; n_D^{20} 1,5130

Фр. III, т. кип. 170—190° (6 мм); 12,4 г; n_D^{20} 1,5430

Остаток—1,5 г

Фракция I состоит из не вошедших в реакцию исходных продуктов. Фракции II и III были перегнаны еще раз с камфорсульфоновой кислотой. В результате третьей перегонки выделен продукт в количестве 9,6 г со следующими константами: т. кип. 165—166,5 ° (2 мм); n_D^{20} 1,5495; d_4^{20} 0,9986; найдено *MR* 81,04; вычислено для $C_{18}H_{22}OF_5$ *MR* 78,60; ε 2,4. Продукт реакции представляет маслянистую жидкость желто-зеленого цвета со слабым пряным запахом.

Найдено %: C 84,60; H 9,07
$C_{18}H_{22}O$. Вычислено %: C 85,04; H 8,72

Конденсация камфоленового альдегида с окисью мезитила. К смеси из 17,5 г альдегида и 14 г окиси мезитила был прибавлен метилат натрия (0,2 г натрия в 2 мл метилового спирта). Температура повысилась в реакционной колбе до 62°. Через 3 мин. раствор был нейтрализован винной кислотой, разбавлен водой и проэкстрагирован эфиром. Эфирный слой высушен сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме:

Фр. I, т. кип. до 100° (7 мм); 4,9 г

Фр. II, т. кип. 100—161° (8 мм); 4,0 г; n_D^{20} 1,4855

Фр. III, т. кип. 161—169° (8 мм); 6,5 г; n_D^{20} 1,4995

Фракции II и III были разогнаны с камфорсульфоновой кислотой. Повторная разгонка этих фракций дала продукт в количестве 5,1 г со следующими константами: т. кип. 153—155° (6 мм); n_D^{20} 1,5093; d_4^{20} 0,9294; найдено *MR* 74,69; вычислено для $C_{16}H_{24}OF_3$ *MR* 72,49; ε 2,20. Продукт реакции представляет маслянистую жидкость желтого цвета со слабым пряным запахом.

Найдено %: C 82,12; 82,22; H 10,61, 10,68
$C_{16}H_{24}O$. Вычислено %: C 82,70; H 10,41

Конденсация камфоленового альдегида с метилгептеноном. Взято в реакцию 19 г альдегида, 17 г метилгептенона, 300 мл воды, 50 мл 2 *N* раствора едкого натра. Реакционная смесь перемешивалась на машине в течение 77 час. После этого смесь была нейтрализована винной кислотой и экстрагирована эфиром. Эфирный слой высушен сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме. Получены:

Фр. I. т. кип. 61—110° (10—5 мм); 21,4 г
Фр. II, т. кип. 110—158° (4 мм); 2,2 г

Фр. III, т. кип. 158—170° (4—7 мм); 9,2 г; n_D^{20} 1,4840

В остатке небольшое количество смолистой массы. Фракция III была разогнана еще три раза (один раз с камфорсульфоновой кислотой), но во время разгонки каждый раз происходило частичное разложение, даже тогда, когда удавалось вначале достичь остаточного давления 2 мм. Вследствие этого дестиллат загрязнялся продуктами разложения. Полученный продукт кипел при 146—151° (4—4,5 мм).

Для того чтобы выделить продукт в чистом виде, реакция была повторена еще раз. Взята фракция I с т. кип. 61—110° (10 мм), состоящая главным образом из смеси исходных продуктов (21,4 г), и прибавлено 0,2 г металлического натрия в 2 мл метилового спирта. Температура повысилась с 18 до 52°. Раствор был нейтрализован винной кислотой через 3 мин. Смесь экс-

трагирована эфиром, эфирный слой высушен. После отсасывания эфир остаток был разогнан в вакууме из колбы Арбузова в присутствии кри сталлика камфорсульфоновой кислоты. Получены:

Фр. I, т. кип. до 160° (4—5 мм); 7 г

Фр. II, т. кип. 160—180° (5—9 мм); 6,2 г; n_D^{20} 1,4800

Фр. III, т. кип. 180—184° (9—10 мм); 3,4 г; n_D^{20} 1,4950

В остатке небольшое количество смолистой массы. Из фракции II полу чить в чистом виде продукт не удалось, так как происходило разложени при разгонке. Константы фракции III следующие: n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,916 Фракция III была перегнана еще раз

Фр. I. т. кип. 164° (5 мм)
Фр. II, т. кип. 164—166° (5 мм); 2,1 г

Константы продукта с т. кип. 164—166° (5 мм) следующие: n_D^{20} 1,495 d_4^{20} 0,9145; найдено *MR* 83,10; вычислено для $C_{18}H_{28}OF_3$ *MR* 81,73; ε 1,3 Продукт — бесцветная или слабо желтоватая жидкость со слабым прия ным запахом.

Найдено %: C 83,16; H 11,24
$C_{18}H_{28}O$. Вычислено %: C 83,01; H 10,84

Конденсация камфоленового альдегида с уксусноэтиловым эфиро Взято 6 г металлического натрия. Натрий распылен под слоем толуола. Т луол слит и к натрию прилито 128 мл предварительно охлажденного д —10—15° уксусноэтилового эфира. Содержимое колбы охлаждалось д —10 —15 ° и в течение часа прикапывался альдегид (20 г). Температу охлажденной смеси поддерживалась не выше —10°. После растворения вс го натрия было прибавлено 18 мл ледяной уксусной кислоты, и сме осторожно разбавлена водой. Слой уксусноэтилового эфира был отделе водный слой проэкстрагирован эфиром. Соединенные вытяжки промыт разбавленной соляной кислотой, затем водой, очень разбавленным ра твором двууглекислой соды и еще несколько раз водой. После сушки сул фатом натрия и отгонки растворителя остаток был разогнан в вакуум Получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 115° (10 мм); 3,1 г

Фр. II, т. кип. 115—135° (9,5 мм); 1,2 г; n_D^{20} 1,4685

Фр. III, т. кип. 136—139° (9,5 мм); 8,5 г; n_D^{20} 1,4740

В остатке 8,9 г смолы

Фракция III была перегнана еще раз, в результате чего выдел эфир в количестве 6,8 г со следующими константами: т. кип. 126—12 (5 мм); n_D^{20} 1,4745; d_4^{20} 0,9478; найдено *MR* 66,00; вычислено для $C_{14}H_{22}O_2$ *MR* 65,37; ε 0,63.

Найдено %: C 75,46; H 9,99
$C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 75,62; H 9,98

Конденсация камфоленового альдегида с ацетоуксусным эфиром. Взято 22 г камфоленового альдегида, 19 г ацетоуксусного эфира и добавлено при охлаждении до —15° 1,5 г пиперидина. Смесь оставлена на холоде. Через 48 час. смесь нейтрализована разбавленной серной кислотой, промыта водой и экстрагирована эфиром. Эфирный слой высушен сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме. Получены фракции:

Фр. I. т. кип. до 115° (5 мм)

Фр. II, т. кип. 115—157° (5 мм); 1 г; n_D^{20} 1,4770

Фр. III, т. кип. 157—162° (6 мм); 17,2 г; n_D^{20} 1,4825

Остаток — 7 г смолы

После трех разгонок фракции III был выделен продукт конденсации в количестве 12,9 г со следующими константами: т. кип. 132,5—134,5° (2 мм); n_D^{20} 1,4857; d_4^{20} 0,9910; найдено *MR* 76,52; вычислено для $C_{16}H_{24}O_3F_2$ *MR* 74,62; ε 1,90. Продукт представляет маслянистую жидкость слабо желтоватого цвета с приятным запахом.

Найдено %: C 72,38; 72,43; H 9,29; 9,49
$C_{16}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 72,69; H 9,15

ВЫВОДЫ

1. Конденсацией камфоленового альдегида в щелочной среде с ацетоном, метилэтилкетоном, ацетофеноном, окисью мезитила и метилгептеноном были получены соответствующие непредельные кетоны. Несмотря на значительную разницу в строении, изомерныйiононам камфоленальацетон обладает запахом, близким к запаху iононов. Остальные кетоны обладают приятным пряным запахом.

2. Камфоленовый альдегид при конденсации с уксусноэтиловым и ацетоуксусным эфирами соответственно дает камфоленальуксусный эфир и камфоленальацетоуксусный эфир.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
18.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, ЖОХ **6**, 417 (1936).
2. Б. Ш. Хуснутдинов, Уч. зап. Каз. ун-та **100**, хим. вып. 3, стр. 189 (1940).
3. G. Goldschmiedt, W. Krezmar, Monatsh. 22, 659 (1901); C. Harries, G. Müller, Ber. 35, 966 (1902).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Г. С. ЛАНДСБЕРГ, А. Ф. ПЛАТЭ, П. А. БАЖУЛИН, Е. А. МИХАЙЛОВА, А. Л. ЛИБЕРМАН, М. М. СУЩИНСКИЙ, Г. А. ТАРАСОВА, С. А. УХОЛИН, С. В. ВОРОНЬКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

СООБЩЕНИЕ 4. БЕНЗИН ИЗ ТУЙМАЗИНСКОЙ НЕФТИ*

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования индиви-дуального состава бензина с конечной температурой кипения 150° из мало-сернистой туймазинской нефти (девонского горизонта). Исследование про-водилось ранее описанным комбинированным методом [1], использованным при исследовании двух бензинов из нефтей казанбулакского месторожде-ния [2] и двух сураханских бензинов [3]. В отличие от последних, исследо-ванный в настоящей работе бензин был, как и казанбулакские бензины, получен разгонкой нефти непосредственно в лаборатории. Благодаря увеличению числа синтезированных и спектрально изученных углеводородов, с одной сто-роны, и усовершенствованию методики в отдельных ее стадиях, с другой сто-роны, удалось более полно расшифро-вать углеводородный состав бензина и сократить сроки самого исследования. Кроме того, в этой и последующих работах, с целью ускорения и усовер-шенствования оптического метода, для измерения интенсивности линий комбинационного рассеяния был привлечен фотоэлектрический метод [4]. Данные фотографического и фотоэлектрического методов измерений, про-водившихся для ряда фракций параллельно, дали удовлетворительно со-гласующиеся результаты.

Таблица 1

Распределение найденных углеводородов по классам

Наименование классов углеводородов	Число углеводородов в бензине
Парафины	20
Циклопентаны	5
Циклогексаны	13
Ароматические	6
	44

В итоге проведенного исследования бензин из туймазинской неф-ти был расшифрован на 87,9% (в весовых процентах на цельный бензин). Всего в нем найдено 44 углеводорода, содержание которых было определе-но количественно. Распределение их по классам показано в табл. 1.

При дальнейшем изложении бензин из туймазинской нефти для крат-кости обозначен ЦТ-2. Буквенные обозначения фракций приняты такие же, как и в упомянутых выше работах [1—3]. Все индивидуальные углеводо-роды, найденные в бензине, вычислены в весовых процентах на цельный бензин и приведены в табл. 2. В этой же таблице приведен общий количе-ственный баланс всего исследования. Данные табл. 2 позволяют установить групповой состав бензина с учетом в отдельности парафинов нормально-

* Статья печатается свыше установленного объема по решению редколлегии.

Таблица 2

Индивидуальные углеводороды, найденные в бензине ЦТ-2

Наименование углеводорода	Содержание в вес. %	Наименование углеводорода	Содержание в вес. %
Парафиновые углеводороды			
Пропан	0,98	н. Гептан	9,74
н. Бутан	4,69	2-Метилгексан	2,47
Изобутан	0,70	3-Метилгексан	3,43
н. Пентан	6,32	н. Октан	7,12
2-Метилбутан	3,57	2-Метилгептан	4,69
Неопентан(?)	0,49	3-Метилгептан	1,71
н. Гексан	8,43	4-Метилгептан	0,80
2-Метилпентан	3,06	н. Нонан	2,05
3-Метилпентан	2,40	3-Метилоктан	1,18
2,2-Диметилбутан	0,17	4-Метилоктан	2,15
		Всего	66,2
Циклопентановые углеводороды			
Циклопентан	0,37	цис-1,2-Диметилциклопентан	0,48
Метилциклопентан	2,44	транс-1,2-Диметилциклопентан	1,36
Этилциклопентан	0,72		
		Всего	5,4
Циклогексановые углеводороды			
Циклогексан	1,21	1-Метил-2-этилциклогексан	0,09
Метилциклогексан	3,74	1-Метил-3-этилциклогексан	0,25
Этилциклогексан	0,70	1-Метил-4-этилциклогексан	0,12
1,1-Диметилциклогексан	0,13	1,1,3-Триметилциклогексан	2,68
1,2-Диметилциклогексан	0,49	1,2,4-Триметилциклогексан	0,09
1,3-Диметилциклогексан	1,10	1,3,5-Триметилциклогексан	0,03
1,4-Диметилциклогексан	0,43		
		Всего	11,1
Ароматические углеводороды		Расшифровано в % на ЦТ-2	87,9
Бензол	0,53	Остались нерасшифрованными	2,3
Толуол	1,85	Сернистые соединения вместе с потерями	1,6
Этилбензол	0,53		
o-Ксилол	0,59	Остатки в колбе при разгонке	2,5
m-Ксилол	1,26	Потери	5,7
p-Ксилол	0,42		
Всего	5,2	Всего в % на ЦТ-2	100,0

го и разветвленного строения, а также в отдельности циклопентановых и циклогексановых углеводородов. Это показано в табл. 3.

Как видно из табл. 2 и 3, бензин ЦТ-2 содержит 66,2% парафиновых и 16,5% нафтеновых углеводородов. Парафино-нафтеновая часть бензина ЦТ-2 на 80% состоит из парафиновых углеводородов. Таким образом, бензин из туймазинской нефти по своему составу является парафинистым, причем 59,5% парафиновых углеводородов имеет нормальное строение.

В нафтеновой части бензина отношение между количествами циклопентановых и циклогексановых углеводородов составляет 0,48.

Разветвленные парафины содержат 97,5% парафинов с третичным атомом углерода и всего лишь 2,5% — с четвертичным атомом. Таким образом, среди разветвленных парафинов преобладают углеводороды с третичным атомом углерода. При этом среди изопарафинов с третичными атомами углерода в бензине ЦТ-2 полностью отсутствуют углеводороды с двумя или тремя третичными атомами углерода.

Таблица 3

Групповой состав бензина ЦТ-2

Наименование классов углеводородов	Содержание в % на ЦТ-2
Парафины нормальные	39,3
» с третичным атомом углерода	26,2
» с четвертичным атомом углерода	0,7
Циклопентаны	5,4
Циклогексаны	11,1
Ароматика	5,2

При рассмотрении состава парафинов по группам углеводородов с одинаковым молекулярным весом видно, что из углеводородов состава C_5 и C_6 в бензине найдены все возможные изомеры, за исключением 2,3-диметилбутана. Из углеводородов состава C_7 в бензине ЦТ-2 отсутствуют все диметилпентаны и 3-этилпентан. Из углеводородов состава C_8 найдены н. октан и все три метилгептана. Более разветвленные изооктаны в бензине отсутствуют. Из парафинов C_9 найдены всего три углеводорода: н. нонан, 3- и 4-метилоктаны.

Содержание циклопентановых углеводородов в бензине ЦТ-2 невелико и равно 5,4%. Содержание самого циклопентана незначительно (0,37%). Среди циклопентановых углеводородов с одной боковой цепью преобладает метилциклопентан. Из циклопентановых углеводородов с двумя боковыми цепями в бензине ЦТ-2 найдены лишь цис- и транс-1,2-диметилциклопентаны с преобладанием транс-формы. Следует отметить, что наблюдается увеличение процентного содержания циклопентановых углеводородов с увеличением их молекулярного веса.

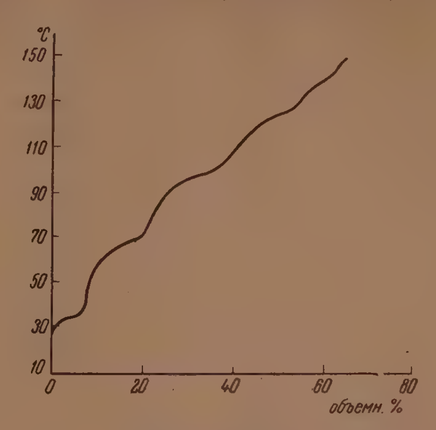
Содержание циклогексановых углеводородов в бензине ЦТ-2 составляет 11,1%. Обращает на себя внимание сравнительно высокое содержание метилциклогексана (3,74%) по отношению к другим представителям этого класса.

Из циклогексанов с двумя метильными группами больше всего 1,3-диметилциклогексана, а 1,2- и 1,4-диметилциклогексаны содержатся в одинаковом количестве. Среди метилэтилциклогексанов также заметно преобладание углеводорода с боковыми цепями в положении 1,3. Среди триметилциклогексанов в бензине преобладает 1,1,3-триметилциклогексан с четвертичным атомом углерода.

Содержание ароматических углеводородов в бензине ЦТ-2 равно 5,2% и близко к содержанию циклопентановых углеводородов (5,4%). По уменьшению процентного содержания ароматических углеводородов в бензине отдельные углеводороды располагаются в следующий ряд: толуол, *m*-ксилол, *o*-ксилол, этилбензол, бензол и *p*-ксилол. Так же, как и среди циклогексановых углеводородов, заметно преобладание ароматических углеводородов с одной боковой цепью или с двумя боковыми цепями в мета-положении. Кроме того, так же, как и в случае циклопентановых углеводородов, процентное содержание ароматических углеводородов резко увеличивается с увеличением их молекулярного веса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение широкой фракции ШТ-2 и ее разгонка. От нефти из медных бачков отгонялась с каплеотбойником фракция Ш с концом кипения 200°. Выделяющиеся газообразные углеводороды улавливались в ловуш-



Фиг. 1. Кривая разгонки бензина ШТ-2

ках, охлаждаемых до —70°, и по окончании разгонки присоединялись к дестиллату. Полученная фракция ШТ-2 (к. кип. 200°) имела следующие свойства: n_D^{20} 1,4087; d_4^{20} 0,7279; анилиновая точка 59,1°; содержание серы в вес.% 0,059*.

Результаты разгонки широкой фракции на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок приведены в табл. 4 и на фиг. 1.

Полученная фракция АТ-2 имела следующие свойства: n_D^{20} 1,4036; d_4^{20} 0,7186; анилиновая точка 57,6°; содержание серы в вес. % 0,0095. В дальнейшем все расчеты содержания индивидуальных углеводородов и фракций, получавшихся на отдельных стадиях исследования, производились на цельный бензин ЦТ-2, состоящий из фракций $К_1$, Л и А, т. е. из всего, что выкипает до 150°. В этом исследовании ЦТ-2 равнялся 1088,6 г.

Таблица 4

Результаты разгонки бензина ШТ-2

Наименование фракции	Пределы кипения в °С (760 мм)	Вес в г	Содержание фракции в вес. %	
			на ШТ-2	на ЦТ-2
Взято для разгонки	—	1518	100,00	
Газовая часть $К_1$Т-2	—	99,6	6,56	9,15
Легкая фракция ЛТ-2	19,6—44,0	100	6,59	9,19
Основная фракция АТ-2	44,0—150	889	58,56	81,66
Остаток	Выше 150	403	26,55	
Потери	—	26,4	1,74	

Исследование газов и легкой фракции. Газовая часть $К_1$Т-2 и легкая фракция ЛТ-2 содержали сернистые соединения. Для удаления легко ис-

* Содержание серы определялось методом сжигания в лампе.

паряющихся сернистых соединений ампула с газовой частью $К_1$Т-2 присоединялась к системе, состоящей из последовательно соединенных промывалок с концентрированным раствором едкого натра и серной кислотой, колонки с силикагелем и змеевиковых ловушек, охлаждаемых жидким воздухом. Газы медленно пропускались через эту систему и конденсировались в змеевиковых ловушках. Для вытеснения газообразных углеводородов через систему пропускался азот. После взвешивания ампулы и змеевиковых ловушек до и после опыта к этой же системе присоединялась ампула с фракцией ЛТ-2, которая под конец опыта нагревалась до 30°. Выделившийся при этом газ собирался в те же ловушки вместе с газом из газовой фракции $К_1$Т-2 и также вытеснялся азотом из системы. Соединенный очищенный газ обозначен буквой $К_1'$, а соединенные неиспарившиеся остатки обозначены буквой Л'. Результаты опытов по очистке газов фракций $К_1$Т-2 и ЛТ-2 от сернистых соединений приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты очистки газов $К_1$Т-2 от сернистых соединений

Наименование фракции	Вес в г			Содержание фракции в вес. %	
	$К_1$Т-2	ЛТ-2	всего	на сумму $К_1$+Л	на ЦТ-2
Взято для очистки	49,8	50,0	99,8	100,0	18,33
Газ $К_1'$	37,3	0	37,3	37,37	6,85
Легкая фракция Л'Т-2	11,0	49,96	60,96	61,08	11,20
Сернистые соединения вместе с потерями	1,5	0,04	1,54	1,54	0,28

Разгонка очищенного газа $К_1$Т-2 производилась на колонке Подбельняка. Результаты разгонки приведены в табл. 6 и на фиг. 2.

Таблица 6

Результаты разгонки газа $К_1'$Т-2

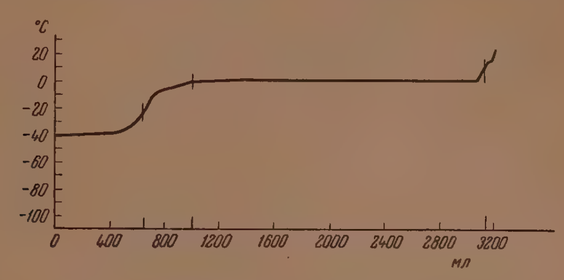
Наименование углеводорода	Вес в г	Содержание углеводородов в вес. %	
		на $К_1'$Т-2	на ЦТ-2
Взято для разгонки	8,0	100,0	6,85
Пропан	1,146	14,32	0,98
Изобутан	0,813	10,16	0,70
н. Бутан	4,944	61,80	4,24
Неопентан (?)	0,144	1,80	0,12
Остаток с т. кип. выше 16°	0,77	9,62	0,66
Потери	0,18	2,30	0,15

Остаток после разгонки газа с температурой кипения выше 16° из-за малого его количества не был присоединен к легкой фракции Л'Т-2 (как это предусмотрено по схеме [1]); его количественный состав оценен на основании показателя преломления, который оказался равным n_D^{20} 1,3541.

Следовательно, остаток содержал:

	В вес. % на остаток	на ЦТ-2
Изопентана	88,85	0,59
н.Пентана	11,15	0,07

Легкая фракция Л'Т-2 также содержала сернистые соединения. Последние удалялись путем применения адсорбционного метода. Фракция про-



Фиг. 2. Кривая разгонки фракции $К_1'$ Т-2

пускалась при температуре от —10 до —45° через адсорбционную колонку, наполненную силикагелем, и вытеснялась спиртом. Результаты этих опытов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты адсорбционного отделения сернистых соединений от легкой фракции Л'Т-2

Наименование фракции	Вес в г	Содержание фракции в вес. % на фракцию Л'Т-2	на ЦТ-2
Пропущено Л'Т-2	60,96	100,0	11,20
Обессеренная легкая фракция $Л_1$'Т-2	58,28	95,60	10,71
Сернистые соединения вместе с потерями	2,68	4,40	0,49

Таблица 8

Результаты дебутанизации и разгонки обессеренной легкой фракции $Л_1$'Т-2

Наименование углеводорода	Вес в г	Содержание углеводородов в вес. % на $Л_1$'Т-2	на ЦТ-2
Взято для разгонки	58,3	100,0	10,71
н.Бутан	1,60	2,74	0,29
Неопентан (?)	2,01	3,45	0,37
Дебутанизированная легкая фракция МТ-2	54,13	92,85	9,94
Потери	0,59	0,96	0,11

Отгонка газа (дебутанизация) от обессеренной легкой фракции производилась также на колонке Подбельняка. Результаты разгонки приведены в табл. 8.

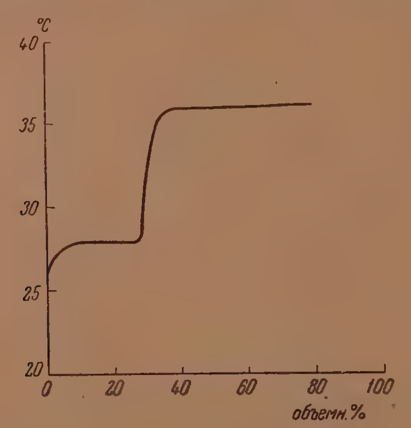
Исследование дебутанизированной фракции МТ-2. Разгонка фракции МТ-2 проводилась на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Одновременно с отбором фракций снималась кривая разгонки (фиг. 3). Количество полученных фракций и их свойства приведены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты разгонки легкой фракции МТ-2

№ фракции	Пределы кипения в °С (760 мм)	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °С	Содержание фракций по весу	
						на МТ-2	на ЦТ-2
	Взято для разгонки . .	51,10	—	—	—	100,0	9,94
	Бутан (в змеевике) . .	0,80	—	—	—	1,57	0,16
I	25,0—32,0	15,30	1,3537	0,6187	76,9	29,94	2,98
II	32,0—36,05	24,35	1,3580	0,6255	70,8	47,65	4,74
Остаток		5,4	1,3673	0,6454	65,0	10,57	1,05
Потери		5,25				10,27	1,02

Как видно из табл. 9, константы фракции I вполне отвечают константам чистого 2-метилбутана (т. кип. 27,85°; n_D^{20} 1,3537 и d_4^{20} 0,6197), а кон-



Фиг. 3. Кривая разгонки фракции МТ-2

станты фракции II близки к константам чистого н.пентана (т. кип. 36,07°, d_4^{20} 1,3575; d_4^{20} 0,6262). Таким образом, количества полученных фракций отвечают содержанию этих углеводородов в бензине.

Остаток фракции МТ-2, как показало исследование спектра комбинационного рассеяния света, содержит:

	На остаток в %	На ЦТ-2 в %
н. Пентана	65	0,68
2,2-Диметилбутана	10	0,10
2-Метилпентана	10	0,10
Циклопентана	15	0,16

Отделение ароматических углеводородов от смеси парафинов и нафтенов в основной фракции АТ-2. Фракция АТ-2 подвергалась хроматографическому адсорбционному разделению при помощи силикагеля на ароматику

Таблица 10

Хроматографическое разделение фракции АТ-2

Взято фракции АТ-2 в г	Результаты разделения										
	ароматика БТ-2				парафино-нафтеновая часть ВТ-2				потери		
	факт. в г	испр. в г	в % на АТ-2	в % на ЦТ-2	факт. в г	испр. в г	в % на АТ-2	в % на ЦТ-2	в г	в % на АТ-2	в % на ЦТ-2
785,2	49,1	51,9	6,6	5,39	723,7	725,07	92,3	75,41	8,3	1,1	0,86

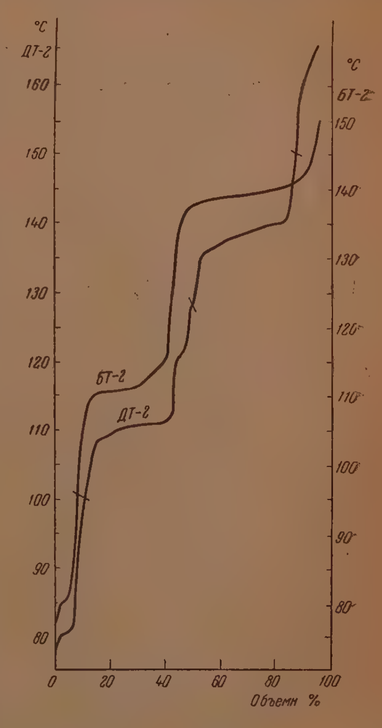
БТ-2 и парафино-нафтеновую часть ВТ-2. Так как содержание ароматики во фракции АТ-2 небольшое (10% по объему), то адсорбционное разделение проводилось с выделением промежуточной фракции. Для полного разделения промежуточная фракция вторично подвергалась хроматографической адсорбции при помощи пентана в качестве смещающей жидкости. Результаты разделения сведены в табл. 10.

В табл. 10 приведены как фактически выделенные количества фракций, так и исправленные; последние получены прибавлением к фактическому количеству тех количеств фракций, которые израсходованы для проведения качественных реакций на ароматические углеводороды и для определения показателя преломления.

Выделенные фракции имели следующие свойства:

	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °С	Содержание серы в вес. %
БТ-2	1,4946	0,8617	—	~ 0,02
ВТ-2	1,3983	0,7096	63,7	0

Деароматизированная фракция не содержала серы. Ароматическая фракция БТ-2 содержала ~0,02% серы, что составляет ~7% от всей серы, содержавшейся в исходном бензине АТ-2.



Фиг. 4. Кривые разгонки ароматических фракций БТ-2 и ДТ-2

Исследование ароматики БТ-2. Ароматические углеводороды БТ-2 разгонялись на колонке эффективностью ~40 теоретических тарелок. Одновременно снималась кривая разгонки (фиг. 4) и отбирались фракции, отвечающие бензолу, толуолу и ксилолам. Ксилольная фракция (III) исследовалась при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Ре-

зультаты разгонки, свойства фракций и результаты оптического анали[illegible] приведены в табл. 11. Для того чтобы при перегонке выгнать из колб[illegible] всю ксилольную фракцию, к концу перегонки в колбу добавлялся чисты[illegible] декалин.

Таблица 11

Результаты разгонки ароматики БТ-2

№ фракции	Пределы кипения в °С (760 мм)	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. %	
					на БТ-2	на ЦТ-2
Взято для разгонки		48,5	1,4946	0,8617	100,0	5,39
I	76,7—99,9	4,8	1,4922	0,8607	9,90	0,53
II	99,9—127,9	16,65	1,4933	0,8609	34,33	1,85
III	127,9—150,4	25,25	1,4965	0,8646	52,06	2,81
Остаток		1,3			2,68	0,14
Потери		0,5			1,03	0,06

Результаты оптического анализа фракции III

	Содержание углеводорода в вес. % на фр. III	на ЦТ-2
o-Ксилол	21	0,59
m-Ксилол	45	1,26
p-Ксилол	15	0,42
Этилбензол	19	0,53

Из полученных данных видно, что по своим физическим свойствам фракцию I можно рассматривать как бензольную, а фракцию II — как толуольную. Отсюда можно принять, что количества этих фракций отвечают содержанию бензола и толуола в бензине. Присутствие сернистых соединений во фракциях ароматики БТ-2 мешало четкости разгонки и отразилось на константах выделенных углеводородов.

Дегидрогенизация циклогексановых углеводородов. Парафино-нафтеновая фракция ВТ-2 подвергалась каталитической дегидрогенизации для превращения циклогексановых углеводородов в ароматические. Фракция ВТ-2 пропускалась над железо-платиновым катализатором при 300° с объемной скоростью 0,8—1,0 непрерывно в течение суток. Полученные результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12

Дегидрогенизация парафино-нафтеновой части ВТ-2

Взято фракции ВТ-2 в г	Получено фракции ГТ-2				Водород и потери		
	факт. в г	испр. в г	в % на ВТ-2	в % на ЦТ-2	в г	в % на ВТ-2	в % на ЦТ-2
708,0	688,0	688,4	97,23	73,32	19,6	2,77	2,09

В табл. 12 исправленные количества катализата ГТ-2 получены прибавлением к фактическим количествам ГТ-2 тех количеств его, которые были

расходованы на определения показателя преломления. Потери включают в себя водород, выделяющийся при дегидрогенизации гексаметиленов, количество которого не определялось.

Физические свойства исходной фракции ВТ-2 и полученного после дегидрогенизации катализата ГТ-2 следующие:

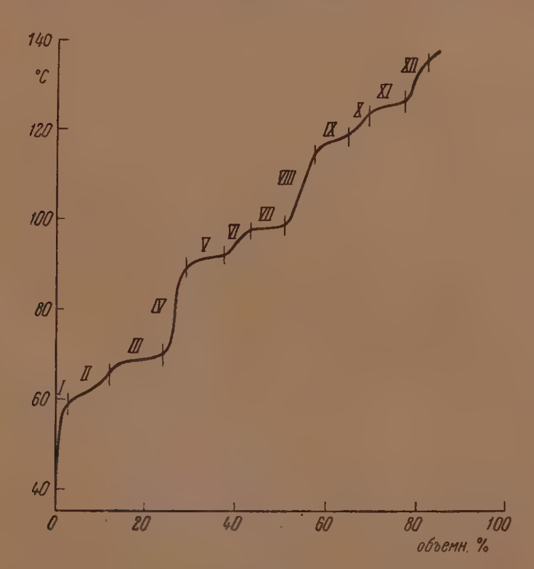
	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °C
ВТ-2	1,3983	0,7096	63,7
ГТ-2	1,4040	0,7165	57,1

Разделение катализата ГТ-2 на ароматические углеводороды и смесь парафинов и циклопентанов. Катализат ГТ-2 подвергался хроматографическому адсорбционному разделению на ароматику ДТ-2, образовавшуюся в результате дегидрогенизации циклогексановых углеводородов, и парафино-циклопентановую фракцию ЕТ-2. Катализат ГТ-2, содержащий ~10% ароматики (что было определено в отдельной пробе), разделялся с выделением промежуточной фракции и с последующим ее разделением при помощи изопентана. Результаты разделения катализата ГТ-2 приведены в табл. 13.

Выделенные фракции ДТ-2 и ЕТ-2 после отгонки изопентана имели следующие свойства:

	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °C
ДТ-2	1,4953	0,8640	—
ЕТ-2	1,3953	0,7028	66,1

Исследование ароматики ДТ-2. Ароматические углеводороды ДТ-2 разгонялись на колонке эффективностью около 40 теоретических тарелок (аналогично ароматике БТ-2). Результаты разгонки, свойства фракций и



Фиг. 5. Кривая разгонки фракции парафино-циклопентановой части ЕТ-2

результаты оптического анализа приведены на фиг. 4 и в табл. 14. В этой же таблице приведены результаты пересчета количеств выделенных фракций ароматических углеводородов на количества соответствующих им циклогексановых углеводородов, содержавшихся в исходном бензине.

Таблица 13

Хроматографическое разделение катализата ГТ-2

Взято катализата ГТ-2 в г	Результаты разделения										
	ароматика ДТ-2				парафино-циклопентановая часть ЕТ-2				потери		
	факт. в г	испр. в г	в % на ГТ-2	в % на ЦТ-2	факт. в г	испр. в г	в % на ГТ-2	в % на ЦТ-2	в г	в % на ГТ-2	в % на ЦТ-2
667,7	63,1	64,5	9,67	7,09	594,2	594,8	89,08	65,32	8,34	1,25	0,92

Таблица 14

Результаты разгонки ароматики ДТ-2

№ фракции	Пределы кипения в °C (760 мм)	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. % на ДТ-2	Содержание соответствующих циклогексанов в вес. % на ЦТ-2
Взято для разгонки . .		62,75	1,4953	0,8640	100,00	
I	78,0—100,0	7,2	1,4953	0,8673	11,47	0,88
II	100,0—128,1	23,55	1,4941	0,8622	37,53	2,83
III	128,1—150,1	22,45	1,4954	0,8638	35,78	2,68
IV	150,1—162,9	5,25	1,4946	0,8657	8,37	0,62
Остаток		1,55			2,47	0,18
Потери		2,75			4,38	0,33

Результаты оптического анализа фракции III

	Содержание ароматических углеводородов в вес. % на фракцию III		Содержание соответствующих циклогексановых углеводородов в вес. % на ЦТ-2
o-Ксилол	17	1,2-Диметилциклогексан	0,46
m-Ксилол	41	1,3-Диметилциклогексан	1,10
p-Ксилол	16	1,4-Диметилциклогексан	0,43
Этилбензол	26	Этилциклогексан	0,70
Всего	100		2,68

Результаты оптического анализа фракции IV

o-Ксилол	5	1,2-Диметилциклогексан	0,03
1-Метил-2-этилбензол. .	15	1-Метил-2-этилциклогексан	0,09
1-Метил-3-этилбензол. .	40	1-Метил-3-этилциклогексан	0,25
1-Метил-4-этилбензол. .	20	1-Метил-4-этилциклогексан	0,12
1,2,4-Триметилбензол. .	15	1,2,4-Триметилцикогексан	0,09
1,3,5-Триметилбензол. .	5	1,3,5-Триметилциклогексан	0,03

Исследование парафино-циклопентановой части ЕТ-2. Парафино-циклопентановая часть ЕТ-2 разгонялась на колонке эффективностью в и теоретических тарелок на узкие фракции. Предварительно на той же лонке снималась кривая разгонки 100 мл ЕТ-2. Разгонка производилась с флегмовым числом 45—50 при непрерывном отборе дестиллата. Кривая разгонки ЕТ-2 приведена на фиг. 5. Вертикальным пунктиром обозначены границы, в которых в дальнейшем отбирались узкие фракции; выбор этих границ определялся характером кривой разгонки и температурами кипения индивидуальных углеводородов.

После снятия кривой разгонки 300 мл ЕТ-2 разгонялись на узкие фракции на той же колонке при непрерывном отборе дестиллата и флегмовом числе 40—45. Всего собрано 15 узких фракций. Результаты разгонки парафино-циклопентановой части ЕТ-2 на узкие фракции вместе со свойствами полученных фракций, а также данные исследования спектров комбинационного рассеяния света узких фракций приведены в табл. 15 и 16.

Данные оптического анализа этих фракций находятся в согласии с х физическими свойствами.

Таблица 15

Результаты разгонки парафино-циклопентановой части ЕТ-2

№ фракции	Пределы кипения в °С (760 мм)	Вес фракции в г	Содержание фракции в вес. %		n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °С
			на ЕТ-2	на ЦТ-2			
Взято для разгонки		211,4	100,00	65,32	1,3953	0,7028	66,1
I	33,9— 58,0	4,5	2,13	1,39	1,3689	0,6502	62,9
II	58,0— 65,0	19,3	9,13	5,96	1,3735	0,6580	71,4
III	65,0— 70,0	23,4	11,07	7,23	1,3772	0,6656	66,5
IV	70,0— 89,0	10,5	4,97	3,25	1,3963	0,7120	50,7
V	89,0— 92,5	21,4	10,12	6,61	1,3945	0,7037	63,5
VI	92,5— 98,0	8,0	3,78	2,47	1,3925	0,6977	65,1
VII	98,0— 99,0	17,2	8,14	5,32	1,3893	0,6874	67,8
VIII	99,0—115,5	15,5	7,33	4,79	1,4033	0,7233	61,8
IX	115,5—119,0	17,3	8,18	5,34	1,4018	0,7150	68,7
X	119,0—124,0	8,1	3,83	2,50	1,4045	0,7223	65,7
XI	124,0—126,0	14,1	6,67	4,36	1,4005	0,7113	69,0
XII	126,0—134,0	10,2	4,82	3,15	1,4044	0,7209	68,4
XIII	134,0—138,0	9,3	4,40	2,87	1,4145	0,7438	67,2
XIV	138,0—144,5	12,8	6,05	3,95	1,4128	0,7382	69,2
XV	144,5—149,6	7,8	3,69	2,41	1,4110	0,7336	70,5
таток		7,0	3,31	2,16	—		
тери		5,0	2,38	1,56			

Все полученные в процессе исследования данные о содержании индидуальных углеводородов, выраженные в весовых процентах на цельный нзин ЦТ-2, приведены в табл. 2. В этой же таблице подведен общий ланс всего исследования.

В проведении данного исследования участвовали лаборанты Т. В. ишина, В. А. Оводова, К. Г. Рябова и Г. С. Тайц.

Таблица 16

Результаты оптического исследования узких фракций парафино-циклопентаново части ЕТ-2

Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводородов в % по весу	
	на фракцию	на ЦТ-2
Фракция I		
н.Пентан	60	0,83
Циклопентан	15	0,21
2,2-Диметилбутан . . .	5	0,07
2-Метилпентан	20	0,28
Фракция II		
2-Метилпентан	45	2,68
3-Метилпентан	33	1,97
н. Гексан	22	1,31
Фракция III		
н. Гексан	94	6,80
3-Метилпентан	6	0,43
Фракция IV		
н. Гексан	10	0,32
Метилциклопентан . . .	75	2,44
Циклогексан	10	0,33
2-Метилгексан	5	0,16
Фракция V		
2-Метилгексан	35	2,31
3-Метилгексан	50	3,31
транс-1,2-Диметилциклопентан	15	0,99
Фракция VI		
3-Метилгексан	5	0,12
транс-1,2-Диметилциклопентан	15	0,37
н.Гептан	80	1,98
Фракция VII		
н.Гептан	100	5,32
Фракция VIII		
н.Гептан	51	2,44
цис-1,2-Диметилциклопентан	10	0,48
Метилциклогексан . . .	19	0,91
Этилциклопентан . . .	15	0,72
2-Метилгептан	5	0,24
Фракция IX		
2-Метилгептан	60	3,20
3-Метилгептан	25	1,34
4-Метилгептан	15	0,80
Фракция X		
2-Метилгептан	50	1,25
3-Метилгептан	15	0,37
1,1-Диметилциклогексан	5	0,13
н.Октан	30	0,75
Фракция XI		
н.Октан	94	4,10
Не расшифровано . . .	6	0,26
Фракция XII		
н.Октан	72	2,27
1,1,3-Триметилциклогексан	28	0,88
Фракция XIII		
1,1,3-Триметилциклогексан	~35	1,01
4-Метилоктан	20	0,57
Не расшифровано . . .	45	1,29
Фракция XIV		
1,1,3-Триметилциклогексан	~20	0,79
4-Метилоктан	40	1,58
3-Метилоктан	30	1,18
Не расшифровано . . .	10	0,40
Фракция XV		
н.Нонан	85	2,05
Не расшифровано . . .	15	0,36

ВЫВОДЫ

1. При помощи комбинированного метода исследования индивидуал ного углеводородного состава бензинов прямой гонки проанализирова бензин с концом кипения 150° из образца малосернистой туймазинско нефти (девонского горизонта).

2. Индивидуальный углеводородный состав бензина из туймазинской нефти расшифрован количественно на 87,9% (в весовых процентах на цельный бензин). Общие потери составляют около 6%.

3. Найдено, что в парафинистом бензине из туймазинской нефти преобладают парафины нормального строения. Среди циклопентанов больше всего метилциклопентана. Среди циклогексанов большое количество метилциклогексана, 1,3-диметил- и 1,1,3-триметилциклогексанов. Содержание ароматики равно содержанию циклопентанов. Среди ароматических углеводородов больше всего толуола и *m*-ксилола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
и
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
20.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 1, 100.
2. Б. А Казанский, А. Ф. Платэ, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 266.
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, П. А. Бажулин, М. И. Батуев, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 278.
4. М. М. Сущинский, ЖЭТФ 20, 304 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 3

А. Б. КУЧКАРЕВ и Н. И. ШУЙКИН

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ СО СПИРТАМИ

В связи с ведущимися нами исследованиями реакции алкилирования ароматических соединений спиртами в присутствии $ZnCl_2$ и других хлоридов металлов мы изучили взаимодействие галогенидов металлов ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $AlCl_3$, $CdCl_2$, $MgCl_2$ и $CaCl_2$) с различными спиртами (циклогексанол, ментол, пропанол-2, 2-метилбутанол-2 и триметилкарбинол). Имеется лишь небольшое число работ, описывающих получение и свойства соединений некоторых галогенидов металлов с различными спиртами. Эти соединения рассматриваются как аналогичные кристаллогидратам солей и в соответствии с этим получили название кристаллалкоголятов [1].

Первые вещества, принадлежащие к этому классу соединений, получены еще в 1827 г. Сюда относятся соединения $CaCl_2$ с метиловым и этиловым спиртами. Позднее были получены соединения со спиртами и других металлов. Так, например, описаны соединения $CaCl_2$ [2], $MgCl_2$, $MgBr_2$ и LiCl [3], $SrBr_2$ [4] и NaJ [5].

Меншуткин [6] подробно исследовал соединения $MgBr_2$, MgJ_2 и $CaCl_2$ с различными спиртами и простыми эфирами. Он установил, что состав этих соединений зависит от условий проведения реакции. $CaCl_2$ при температурах до 55° дает соединение типа $CaCl_2 \cdot 4ROH$, а выше 55° $CaCl_2 \cdot 3ROH$. Далее, им же были изучены соединения фенола и фенетола с $SbCl_3$. При этом были выделены $2SbCl_3 \cdot C_6H_5OH$ и $SbCl_3 \cdot C_6H_5OC_2H_5$ [7]. Известны также соединения со спиртами фтористого бора и хлористого алюминия. Фтористый бор [8] соединяется как с одной, так и с двумя молекулами спирта. Хлористый алюминий [9] взаимодействует со спиртами, в зависимости от условий, по двум направлениям: на холоду образуются кристаллические продукты присоединения типа $Al_2Cl_6 \cdot nROH$, при нагревании и избытке $AlCl_3$ получаются продукты замещения типа $Al_2Cl_4(OR)_2$.

Цукерваник [10] подробно изучил взаимодействие изобутилового спирта с $AlCl_3$; им был выделен кристаллический смешанный алкоголят типа $AlCl_2O \cdot C_4H_9$-*i*; сюда же относятся работы, посвященные изучению соединений $FeCl_3$ со спиртами [11]. В литературе описаны также молекулярные соединения спиртов и с другими хлоридами металлов [12].

Нами было получено соединение циклогексанола и бромистого цинка по ранее описанному методу [13]; оно состоит из двух молекул циклогексанола и одной молекулы бромистого цинка и представляет собой кристаллическое вещество, хорошо растворимое в органических растворителях. Бензольный и ацетоновый растворы этого вещества обладают кислыми свойствами; при нагревании его с фенолом происходит образование *p*-циклогексилфенола; с уксусной кислотой дает уксусноциклогексиловый эфир.

Соединение хлористого алюминия и циклогексанола получается при взаимодействии исходных веществ на холоду в растворе петролейного эфира (т. кип. 48—50°). При этом образуется белое кристаллическое вещество состава $AlCl_3 \cdot 6C_6H_{11}OH$; оно очень гигроскопично, растворяется в органических растворителях. Бензольный спиртовый и ацетоновый растворы

его вызывают кислую окраску индикаторов (метилоранж, бензол-азо-α-нафтиламин, диметилжелтый).

Раствор, приготовленный из $AlCl_3 \cdot 6C_6H_{11}OH$ и циклогексанола, обладает электропроводностью. При концентрации $AlCl_3 \cdot C_6H_{11}OH$ в циклогексаноле, равной 0,02 г-мол, $\lambda_м = 2{,}40$; при 0,01 г-мол $\lambda_м = 1{,}20$ (20°). Это соединение при нагревании распадается с образованием циклогексанола, циклогексена, хлорциклогексана, HCl и др. Длительное нагревание $AlCl_3 \cdot 6C_6H_{11}OH$ (водяная баня) в растворе петролейного эфира до прекращения выделения HCl приводит к образованию кристаллического вещества, которое имеет состав $C_6H_{11}OAlCl_2 \cdot 5C_6H_{11}OH$. Раствор его в бензоле обладает кислыми свойствами. При 150—200° оно распадается на циклогексанол, циклогексен, хлорциклогексан и $AlCl_2 \cdot OH$.

На основании вышеизложенного и литературных данных [14], взаимодействие $AlCl_3$ с циклогексанолом можно представить следующей схемой:

$$AlCl_3 + 6C_6H_{11}OH \rightarrow AlCl_3 \cdot 6C_6H_{11}OH. \qquad (1)$$

$$AlCl_3 \cdot 6C_6H_{11}OH \rightarrow C_6H_{11}OAlCl_2 \cdot 5C_6H_{11}OH + HCl. \qquad (2)$$

$$C_6H_{11}OAlCl_2 \cdot 5C_6H_{11}OH \rightarrow C_6H_{10} + 5C_6H_{11}OH + AlCl_2OH. \qquad (3)$$

$$C_6H_{10} + HCl \rightarrow C_6H_{11}Cl. \qquad (4)$$

Ментол и хлористый цинк образуют кристаллическое соединение состава $C_{10}H_{19}OH \cdot ZnCl_2$; при нагревании оно распадается на ментен, $ZnCl_2$ и H_2O; хорошо растворяется в органических растворителях.

Для сравнения комплексных соединений галогенидов цинка и алюминия с другими аналогичными соединениями нами были изучены также комплексы хлористого кадмия, кальция и магния с различными спиртами. Хлористый кальций и циклогексанол при 130° образуют белое кристаллическое вещество, по составу отвечающее формуле $CaCl_2 \cdot 3C_6H_{11}OH$, при нагревании разлагающееся на $CaCl_2$ и циклогексанол; выделение циклогексена при этом не наблюдается. Попытка осуществить конденсацию его с фенолом, в отличие от реакции с $(C_6H_{11}OH)_2 \cdot ZnBr_2$, не приводит к образованию *p*-циклогексилфенола. В органических растворителях этот комплекс растворяется трудно, бензольный раствор его вызывает слабо кислую окраску бензол-азо-α-нафтиламина.

Хлористый магний с циклогексанолом и диметилэтилкарбинолом дает кристаллические соединения, имеющие состав $MgCl_2 \cdot 3C_6H_{11}OH$, $MgCl_2 \cdot 3C_5H_{11}OH$ (трет). Соединение $MgCl_2 \cdot 3C_5H_{11}OH$ (трет.) при нагревании (водяная баня) с ледяной уксусной кислотой вступает в реакцию и образует третичный уксусноизоамиловый эфир. Оба эти вещества при нагревании разлагаются на $MgCl_2$ и соответствующие спирты.

Хлорид кадмия легко реагирует с циклогексанолом и изопропиловым спиртом. При этом получаются кристаллические вещества состава $CdCl_2 \cdot C_6H_{11}OH$ и $CdCl_2 \cdot C_3H_7OH$-*i*, почти не растворимые в органических растворителях и не обладающие кислыми свойствами; при нагревании разлагаются с образованием соответствующих спиртов и $CdCl_2$.

Затем мы изучили реакции диметилэтил- и триметилкарбинолов с $ZnCl_2$ и $ZnBr_2$. При этом были выделены кристаллические вещества, которые состоят из двух молекул спирта и одной молекулы хлористого или бромистого цинка. Все они сильно гигроскопичны, хорошо растворимы в органических растворителях; растворы их в бензоле и ацетоне обладают кислыми свойствами. При нагревании они легко разлагаются с образованием олефинов, соответствующих галогенидов металлов и H_2O. Соединения $ZnBr_2$ и $C_5H_{11}OH$-трет. при нагревании с фенолом и уксусной кислотой соответственно образуют *p*-трет.-амилфенол и уксусноамиловый эфир.

На основании вышеизложенного мы полагаем, что соединения изученных нами галогенидов металлов со спиртами по их поведению различаются следующим образом.

1. Соединения $CaCl_2$, $MgCl_2$ и $CdCl_2$ со спиртами, в отличие от аналогичных соединений с $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и $AlCl_3$, при нагревании распадаются на соответствующие спирты и галогениды металлов. Они плохо растворяются в органических растворителях и растворы их обладают очень слабо кислыми свойствами (соединения $CaCl_2$) или почти совсем не обладают таковыми свойствами (соединения $CdCl_2$, $MgCl_2$). Мы полагаем, что эти соединения являются типичными кристаллалкоголятами.

2. Другой характер носят соединения $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и $AlCl_3$ со спиртами. Они обладают более резко выраженными кислыми свойствами, чем соединения первой группы, и определенными температурами плавления; кроме того, при температурах более высоких, чем их температуры плавления, они разлагаются с образованием новых продуктов (C_nH_{2n}, RX, ROH, H_2O и др.). Это указывает на то, что связь между $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $AlCl_3$ и спиртами более прочная, чем в соединениях галогенидов металлов первой группы (Cd, Ca, Mg). Этим различием свойств галоидных соединений Zn и Al, с одной стороны, и Ca, Mg, Cd—с другой, можно объяснить поведение галогенидов металлов в реакциях алкилирования ароматических соединений спиртами.

На основании литературных и наших данных надо полагать, что состав полученных комплексных соединений галогенидов металлов со спиртами зависит от условий реакции и химической природы галогенидов металлов. Так, например, для галогенидов Zn характерны соединения с двумя молекулами, для Al — с шестью, для Cd — с одной и для Ca и Mg — с тремя молекулами спирта.

Далее, для выяснения возможности комплексообразования между галогенидами Zn и олефинами, мы изучили взаимодействие триметилэтилена и гексенов (смесь 2,3-диметилбутена-1 и 2,3-диметилбутена-2) с бромистым цинком. При этом было выяснено, что бромистый цинк вступает в реакцию с указанными олефинами в присутствии влаги. Получаются кристаллические соединения следующего состава: $(C_5H_{10})_2 \cdot ZnBr_2 \cdot 2H_6O$, $C_6H_{12} \cdot 2ZnBr_2 \cdot H_2O$.

Эти соединения очень гигроскопичны, обладают кислыми свойствами. При действии воды они разлагаются на соответствующие спирты и бромистый цинк; с фенолом образуют алкилфенолы; вступают в реакцию этерификации с уксусной кислотой с образованием сложных эфиров. Впервые Кондаков [15], наряду с другими комплексными соединениями хлористого цинка, описал комплекс, полученный из триметилэтилена и хлористого цинка, который имел состав $C_5H_{10} \cdot 2ZnCl_2 \cdot H_2O$. Повторив опыты Кондакова с триметилэтиленом и хлористым цинком, нам удалось выделить вышеуказанный комплекс, который обладал также кислыми свойствами, вступал в реакцию этерификации с органическими кислотами и в реакцию алкилирования с фенолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Безводные галогениды металлов готовились из продажных продуктов в соответствии с данными литературных источников [15]. Спирты абсолютировались по ранее описанному способу [13]. Реакции проводились в небольшой круглодонной колбе, соединенной с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой.

Циклогексанол и бромистый цинк. В реакцию взято 30 г циклогексанола (0,3 г-мол) и 22,4 г (0, 1 г-мол) бромистого цинка. Нагревание производилось на масляной бане (120—125°) в течение 6 час. По окончании реакции масса обрабатывалась смесью петролейного и этилового эфиров. При этом выпадали белые кристаллы (иглы), которые плавились при 74—76°; они очень гигроскопичны, хорошо растворяются в бензоле, эфире, аце-

тоне, спирте, трудно в петролейном эфире. Бензольный раствор этого вещества показывает кислую реакцию с различными индикаторами (бензол-азо-α-нафтиламин, метилоранж, диметилжелтый). При нагревании выше 140° комплекс распадается на циклогексен, $ZnBr_2$ и H_2O.

Найдено %: Br 37,83
$ZnBr_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$. Вычислено %: Br 37,64
Найдено: *M* 415 (криоскопически в растворе бензола)
$ZnBr_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$. Вычислено: *M* 425

Взаимодействие фенола и $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$. В реакцию взято 14 г фенола (0,15 г-мол) и 10,5 г (0,025 г-мол) $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$. Нагревание при 145—150° производилось в течение 4 час. По окончании реакции содержимое колбы разложено холодной подкисленной водой. После отделения органической части нижний водный слой дважды был извлечен небольшим количеством бензола. Бензольные вытяжки присоединены к органической части, промыты, высушены $CaCl_2$ и фракционированы. Получены две фракции:

Фр. I, т. кип. 180—240°; 9,3 г
Фр. II, т. кип. 240—300°; 7,2 г

Из фракции II при стоянии выпали кристаллы *p*-циклогексилфенола. Жидкая часть фракции II после отделения от кристаллов была присоединена к фракции I и обработана 15%-ным раствором NaOH. Щелочной раствор нейтрализован разбавленной HCl; выделившиеся при этом продукты были отделены, промыты, высушены $CaCl_2$ и фракционированы. Всего выделено 5,1 г (60% от теорет.) *p*-циклогексилфенола; побочные продукты (эфиры фенола) не изучались.

p-Циклогексилфенол [16] — белые кристаллы, т. пл. 128—129° (из бензола).

Найдено %: C 81,82; H 9,42
$C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: C 81,76; H 9,16

Уксусная кислота и $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$. Для проведения опыта взято 4 г (0,06 г-мол) CH_3COOH и 8,5 г (0,02 г-мол) $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$. Нагревание производилось в течение 10 час. (100—120°). После соответствующей обработки и фракционирования продукта реакции получено 2,5 г уксусноциклогексилового эфира (44% от теорет.) Уксусноциклогексиловый эфир—жидкость с т. кип. 172—174°; d_{20}^{20} 0,9685; n_D^{20} 1,4430; найдено *MR* 38,58; вычислено для $C_8H_{14}O_2$ *MR* 38,60.

Продукт взаимодействия циклогексанола и хлористого алюминия. В реакцию взято 20 г (0,2 г-мол) циклогексанола, 2,5 г (0,016 г-мол) хлористого алюминия и 15 мл петролейного эфира. Реакция проводилась на холоду при энергичном перемешивании. Хлористый алюминий медленно (в течение 10 час.) добавлялся к раствору циклогексанола в петролейном эфире. В процессе реакции выделения хлористого водорода не наблюдалось. По окончании реакции масса оставлялась на ночь, после чего выпадали белые кристаллы, которые были отфильтрованы и промыты петролейным эфиром (т. кип. 45—50°), отжаты и высушены в эксикаторе в атмосфере азота над P_2O_5. Получено всего продукта 12 г (84% от теорет.). Образовавшийся комплекс плавится с разложением при 60—65°, растворяется в бензоле, спирте, ацетоне, эфире, трудно растворим в петролейном эфире; бензольный раствор его вызывает кислую окраску различных индикаторов (метилоранж, бензол-азо-α-нафтиламин). Анализ на углерод, водород, алюминий и хлор показал образование соединения состава $AlCl_3 \cdot 6C_6H_{11}OH$

Найдено %: C 58,43; H 9,51; Cl 14,35; Al 3,48
$AlCl_3 \cdot 6C_6H_{12}O$. Вычислено %: C 58,91; H 9,81; Cl 14,50; Al 3,67

При нагревании $AlCl_3 \cdot 6C_6H_{11}OH$ (150—200°) происходит распад его с образованием циклогексена, хлорциклогексана, циклогексанола и хлористого водорода. Длительное нагревание $AlCl_3 \cdot 6C_6H_{11}OH$ (водяная баня) с обратным холодильником в растворе петролейного эфира до прекращения выделения HCl приводит к образованию кристаллического вещества, которое плавится с разложением при 50—55°. На основании анализа на хлор и алюминий можно предполагать, что полученное вещество имеет состав $AlCl_2OC_6H_{11} \cdot 5C_6H_{11}OH$.

Найдено %: Al 3,97; Cl 10,44
$AlCl_2OC_6H_{11} \cdot 5C_6H_{12}O$. Вычислено %: Al 3,87; Cl 10,17

При нагревании $AlCl_2OC_6H_{11} \cdot 5C_6H_{12}O$ выше 150° получаются циклогексен, циклогексилхлорид, циклогексанол.

Циклогексанол и хлористый магний. Для опыта взято 25 г (0,25 г-мол) циклогексанола и 4,7 г (0,05 г-мол) хлористого магния, которые нагревались в течение 10 час. при 125—130°. По окончании реакции масса отфильтрована, промыта петролейным эфиром и высушена в эксикаторе над P_2O_5. Полученное вещество представляло собой сильно гигроскопичные белые кристаллы, которые при нагревании, не плавясь, распадались на исходные компоненты; плохо растворимо в органических растворителях (бензол, ацетон); хорошо растворимо в спирте. Бензольный и ацетоновый растворы этого вещества почти не обнаруживают кислой реакции с бензол-азо-α-нафтиламином. При нагревании его (водяная баня) с ледяной уксусной кислотой происходит образование циклогексилацетата. Судя по анализу, полученное вещество имеет состав $MgCl_2 \cdot 3C_6H_{11}OH$

Найдено %: Cl 17,40; Mg 6,50
$MgCl_2 \cdot 3C_6H_{12}O$. Вычислено %: Cl 17,72; Mg 6,15

Диметилэтилкарбинол и хлористый магний. Для проведения опыта взято 9 г (0,1 г-мол) диметилэтилкарбинола и 1,2 г (0,05 г-мол) хлористого магния. Нагревание производилось при 100—110° в течение 6 час. Получено кристаллическое вещество (белые иглы), которое было отфильтровано, промыто петролейным эфиром и высушено в эксикаторе над P_2O_5; оно плохо растворимо в бензоле, эфире, ацетоне; хорошо растворимо в спирте. При нагревании, не плавясь, распадается на хлористый магний и исходный спирт. Кислыми свойствами не обладает. С фенолом при нагревании до 140° не дает третичного амилфенола.

Найдено %: Cl 20,17
$MgCl_2 \cdot 3C_5H_{11}OH$. Вычислено %: Cl 19,77

Циклогексанол и хлористый кальций. В реакцию взято 30 г (0,3 г-мол) циклогексанола и 5,5 г (0,05 г-мол) хлористого кальция, которые нагревались при 120—130° в течение 6 час. Полученные белые кристаллы после соответствующей обработки высушены в эксикаторе над P_2O_5. Это вещество растворимо в спирте и ацетоне, трудно в бензоле и петролейном эфире. Бензольный раствор его дает очень слабо кислую реакцию на бензол-азо-α-нафтиламин. При нагревании оно распадается на $CaCl_2$ и исходный циклогексанол. Полученное соединение имеет состав $CaCl_2 \cdot 3C_6H_{11}OH$.

Найдено %: C 52,00; H 9,35; Cl 16,88; Ca 9,80
$CaCl_2 \cdot 3C_6H_{12}O$. Вычислено %: C 52,55; H 8,75; Cl 17,0; Ca 9,75

Циклогексанол и хлористый кадмий. В опыт взято 20 г (0,3 г-мол) циклогексанола и 5,6 г (0,05 г-мол) хлористого кадмия. Смесь нагревалась при 125—130° в течение 8 час. Получено белое кристаллическое вещество очень гигроскопичное, трудно растворимое в бензоле, ацетоне и петролейном эфире. Кристаллы хорошо растворяются в спирте. Вещество обладает очень слабыми кислыми свойствами. При нагревании распадается на $CdCl_2$ и исходный циклогексанол.

Найдено %: C 25,46; 25,47; H 4,06; 4,05; Cl 25,49; 25,28
$CdCl_2 \cdot C_6H_{12}O$. Вычислено %: C 25,40; H 4,24; Cl 25,03

Изопропиловый спирт и хлористый кадмий. Смесь из 12 г (0,2 г-мол) изопропилового спирта и 9 г (0,1 г-мол) хлористого кадмия нагревалась в течение 5 час. при 110—120°. Образовалось кристаллическое вещество, трудно растворимое в органических растворителях (бензол, толуол, ацетон и эфир) и хорошо растворимое в спиртах. При нагревании это вещество, не плавясь, разлагается на $CdCl_2$ и исходный изопропиловый спирт.

Найдено %: Cl 28,80
$CdCl_2 \cdot C_3H_7OH$. Вычислено %: Cl 29,00

***l*-Ментол и хлористый цинк.** В реакцию взято 7,1 г (0,05 г-мол) ментола и 3,0 г (0,022 г-мол) хлористого цинка. Нагревание производилось при 100—110° в течение 8 час. Получены белые игольчатые кристаллы, растворимые в органических растворителях (бензол, спирт, ацетон, эфир), трудно растворимые в петролейном эфире. Бензольный раствор вещества обладает кислыми свойствами. Плавится с разложением при 103—105°.

Найдено %: Cl 24,66
$ZnCl_2 \cdot C_{10}H_{19}OH$. Вычислено %: Cl 24,42

Триметилкарбинол и хлористый цинк. В опыт взято 15 г (0,2 г-мол) триметилкарбинола и 6,8 г (0,05 г-мол) хлористого цинка. Смесь реагентов после запаивания в стеклянной трубке оставлена при комнатной температуре на 25 дней. При этом из реакционной смеси выпали белые кристаллы (призмы), которые были отфильтрованы, промыты петролейным эфиром и высушены над P_2O_5. Полученные кристаллы очень гигроскопичны и легко расплываются на воздухе; они хорошо растворяются в бензоле, эфире, ацетоне и спиртах; трудно растворимы в петролейном эфире, пентане, гексане. Бензольный раствор этого комплекса обладает кислыми свойствами; т. пл. 56—58°.

Найдено %: Cl 24,92
$ZnCl_2 \cdot 2C_4H_{10}O$. Вычислено %: Cl 25,00

Найдено: *M* 278,7
$ZnCl_2 \cdot 2C_4H_{10}O$. Вычислено: *M* 284,4

Нагревание вещества (водяная баня) с ледяной уксусной кислотой приводит к образованию трет.-бутилацетата.

Алкилирование фенола комплексом $ZnCl_2 \cdot 2C_4H_9OH$ (трет.). Для проведения реакции взято 2,84 г (0,01 г-мол) $ZnCl_2 \cdot 2C_4H_9OH$ и 9,4 г (0,1 г-мол) фенола. Смесь в течение 6 час. нагревалась на водяной бане. После соответствующей обработки продукта реакции получено 15 г трет.-*p*-бутилфенола (т. пл. 98—99°).

Найдено %: C 79,81; H 9,12
$C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: C 80,00; H 9,33

Диметилэтилкарбинол и хлористый цинк. В опыт взято 22 г (0,25 г-мол) диметилэтилкарбинола и 13,6 г (0,1 г-мол) хлористого цинка. Смесь реагентов оставлена при комнатной температуре в запаянной трубке на 45 дней. По истечении этого времени выпали белые кристаллы (призмы),

которые были отфильтрованы, промыты петролейным эфиром и высушены над P_2O_5. Температура плавления полученного вещества 62—64°. Полученное вещество очень гигроскопично, хорошо растворяется в органических растворителях; бензольные растворы его обладают кислыми свойствами. С ледяной уксусной кислотой дает трет.-амилацетат.

Найдено %: Cl 22,45
$ZnCl_2 \cdot 2C_5H_{12}O$. Вычислено %: Cl 22,74
Найдено: *M* 304
$ZnCl_2 \cdot 2C_5H_{12}O$. Вычислено: *M* 312

Алкилирование фенола комплексом $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_{11}OH$ (трет.). Для проведения реакции взято 3 г (0,01 г-мол) $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_{11}OH$. и 9,4 г (0,1 г-мол) C_6H_5OH. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 6 час. Получено 1,5 г *p*-трет.-амилфенола с т. пл. 91—92°.

Диметилэтилкарбинол и бромистый цинк. Для проведения реакции взято 22 г (0,25 г-мол) диметилэтилкарбинола и 11,25 г (0,05 г-мол) бромистого цинка. Получено кристаллическое вещество—призмы, которые легко расплываются на воздухе. Кристаллы хорошо растворяются в органических растворителях; трудно растворимы в петролейном эфире, плавятся при 60—62°. Нагревание их с уксусной кислотой и фенолом приводит к образованию, соответственно, трет.-амилацетата и *p*-трет.-амилфенола.

Найдено %: Br 40,24; 39,86
$ZnBr_2 \cdot 2C_5H_{12}O$. Вычислено %: Br 40,00
Найдено: *M* 393,6
$ZnBr_2 \cdot 2C_5H_{12}O$. Вычислено: *M* 401,2

Триметилкарбинол и бромистый цинк. В реакцию взято 15 г (0,2 г-мол) триметилкарбинола и 11,25 г (0,05 г-мол) бромистого цинка. Получены кристаллы (призмы) с т. пл. 53—55°. Они хорошо растворимы в бензоле, толуоле и спирте; плохо растворимы в углеводородах жирного ряда. При действии воды разлагаются с образованием спирта (C_4H_9OH). Бензольные растворы их обладают кислыми свойствами. Полученный комплекс вступает в реакцию этерификации с органическими кислотами (CH_3COOH)

Найдено %: Br 42,15
$ZnBr_2 \cdot 2C_4H_{10}O$. Вычислено %: Br 42,87

2-Метилбутен-2 (триметилэтилен) и бромистый цинк. Смесь, состоящая из 7 г (0,1 г-мол) триметилэтилена и 24 г влажного бромистого цинка, оставлена в запаянной трубке в течение долгого времени (10 месяцев). По истечении этого времени трубка была вскрыта и выпавшие белые кристаллы (иглы, т. пл. 60—62°) отфильтрованы, промыты пентаном и высушены над P_2O_5 в вакуум-эксикаторе. Полученное вещество очень гигроскопично, хорошо растворяется в органических растворителях, плохо растворимо в углеводородах (пентан, гексан, петролейный эфир). Бензольные растворы его дают кислую реакцию с бензол-азо-α-нафтиламином. При действии воды полученное вещество разлагается на трет.амиловый спирт и бромистый цинк. Нагревание (водяная баня) смеси его с фенолом приводит к образованию трет.-амилфенола. С уксусной кислотой в тех же условиях образует трет.-амилацетат. Результаты анализов этого вещества указывают на образование соединения состава $(C_5H_{10})_2 \cdot ZnBr_2 \cdot 2H_2O$.

Найдено %: C 29,11; 28,93; H 6,04; 5,91; Br 40,25; 40,15
$(C_5H_{10})_2 \cdot ZnBr_2 \cdot 2H_2O$. Вычислено %: C 29,92; H 5,95; Br 39,91

Гексены и бромистый цинк. Взято 7 г влажной смеси 2,3-диметилбутена-1 и 2,3-диметилбутена-2 и 24 г $ZnBr_2$. Смесь реагентов оставлена (запаянная трубка) при комнатной температуре в течение 6 месяцев. Выпавшие по истечении этого времени кристаллы (призмы) были отделены от жидкости, промыты и высушены в эксикаторе над P_2O_5. Полученные кристаллы очень гигроскопичны, хорошо растворяются в бензоле, спирте, ацетоне; обладают кислыми свойствами. При действии воды комплекс разлагается с образованием трет.-гексилового спирта. Судя по анализам, полученное вещество отвечает формуле $C_6H_{12}\cdot 2ZnBr_2\cdot H_2O$.

Найдено %: C 13,21; H 2,71; Br 58,07
$C_6H_{12}\cdot 2ZnBr_2\cdot H_2O$. Вычислено %: C 13,04; H 2,53; Br 57,86

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при взаимодействии галогенидов некоторых металлов второй и третьей групп системы Менделеева ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $AlCl_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ и $CdCl_2$) с алифатическими (пропанол-2, триметил- и диметилэтилкарбинол) и циклическими (циклогексанол, ментол) спиртами образуются кристаллические комплексные соединения кислого характера. При этом галогениды цинка соединяются с двумя молекулами спирта, алюминия — с шестью, кальция и магния — с тремя и кадмия — с одной молекулой спирта.

2. Комплексы с $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и $AlCl_3$, в отличие от соединений с $MgCl_2$, $CaCl_2$ и $CdCl_2$, при нагревании расщепляются с образованием новых продуктов (C_nH_{2n}, RX, ROH, MeX_2, H_2O и др.). Соединения $MgCl_2$, $CdCl_2$ и $CaCl_2$ со спиртами в этих условиях распадаются на исходные компоненты.

3. При взаимодействии полученных комплексов галогенидов металлов с органическими кислотами (CH_3COOH и др.) образуются сложные эфиры.

4. 2-Метилбутен-2, 2,3-диметилбутен-1 и 2,3-диметилбутен-2 образуют с бромистым цинком в присутствии влаги кристаллические соединения, имеющие состав $(C_5H_{10})_2\cdot ZnBr_2\cdot 2H_2O$ и $C_6H_{12}\cdot 2ZnBr_2\cdot H_2O$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академия наук СССР

Поступило
26.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Меншуткин, ЖРФХО 37, 1063 (1905).
2. F. Roques, J. pharm. chim. (6) 1, 301 (1895).
3. S. E. Simons, J. prakt. Chem. (2), 20, 371, (1877); Г. В. Челинцев, ЖОХ 8, 588 (1938); А. С. Осокин, ЖОХ 8, 583 (1938); А. М. Джанполадян, Изв. АН Арм. ССР 5, 43 (1952).
4. Fonzes-Diacon, J. pharm. chim. (6) 1, 59 (1895).
5. M. Loeb, J. Am. Chem. Soc. 27, 1019 (1905).
6. Б. Н. Меншуткин, ЖРХО 35, 610 (1903); 37, 1090 (1905); 38, 1010 (1906).
7. Б. Н. Меншуткин, ЖРХО 44, 1112 (1912).
8. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, Гостехиздат, М., 1949.
9. G. Perrier u. J. Pouget, Bull. Soc. chim. (3), 25, 550 (1901).
10. И. П. Цукерваник, ЖОХ, 5, 117 (1935).
11. З. Н. Назарова и И. П. Цукерваник, ЖОХ 14, 236 (1944).
12. D. R. Chesterman a. A. S. Nickelson J. Chem. Soc., 1936, 1303.
13. Б. А. Кучкарев, ЖОХ 22, 1127 (1952).
14. Н. Г. Сидорова и И. П. Цукерваник, ЖОХ 10, 2073 (1940); 7, 641 (1937); 20, 869 (1950); И. П. Цукерваник, ЖОХ 15, 635 (1945).
15. И. Кондаков, Диссертация «О синтезах под влиянием $ZnCl_2$ в ряду жирных соединений», Варшава, 1894.
16. Ю. В. Корякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1947.
17. А. Р. Абдурасулева, И. П. Цукерваник, Бюллетень АН Узб. ССР, вып. 2 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

К. В. ТОПЧИЕВА, А. П. БАЛЛОД, И. В. ПАЦЕВИЧ, И. РТИЩЕВА

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Al_2O_3 и SiO_2 В УСЛОВИЯХ, ИСКЛЮЧАЮЩИХ КРЕКИНГ. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ОТРАВЛЕНИЕ ИОНАМИ Na

В настоящем сообщении изложены предварительные результаты исследования механизма каталитического действия алюмосиликатов на скелетную изомеризацию и полимеризацию углеводородов. Нас интересовал вопрос, идут ли полимеризация и скелетная изомеризация на «кислотных» активных центрах крекинга и перераспределения водорода* или же на активных центрах окиси алюминия.

При решении поставленной задачи мы руководствовались следующим. Зависимость каталитической активности алюмосиликатов от их состава (отношение $Al_2O_3 : SiO_2$) для крекинга и перераспределения водорода описывается кривой с максимумом при составе 30 вес. % Al_2O_3, 70 вес. % SiO_2 [1—7]. Аналогичная зависимость известна между кислотностью алюмосиликатов и соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$ [6, 8]. «Кислотные» активные центры отравляются (крекинг) в результате обменной адсорбции ионов натрия [7, 9]. Эти факты объясняются с точки зрения связи каталитической активности алюмосиликатов с их химическими свойствами, в частности, с кислотностью, и активные центры крекинга и перераспределения водорода рассматриваются как алюмосиликатная кислота, водород которой участвует в переносе водорода углеводородов при каталитической реакции [7].

Изучив для какой-либо реакции, ускоряемой алюмосиликатами, зависимость ее скорости от отношения $Al_2O_3 : SiO_2$ в катализаторе и от концентрации ионов натрия на поверхности катализатора, можно подойти к решению вопроса о природе активных центров этой реакции. В соответствии с вышеизложенным мы изучили полимеризацию и скелетную изомеризацию: 1) на алюмосиликатах с различным содержанием Al_2O_3 и SiO_2 и 2) на алюмосиликатах, отравленных ионами натрия для крекинга и перераспределения водорода.

В качестве объекта исследования выбран циклогексен, который при температурах ниже начала крекинга подвергается полимеризации, скелетной изомеризации и перераспределению водорода. Последняя реакция была изучена раньше только на примере непредельного крекинг-бензина [1]. Мы рассчитывали также получить дополнительные данные по этой реакции. В предыдущих работах описаны методика получения [1] и адсорбционные свойства [2, 5, 10] исследованных катализаторов, а также кинетика превращения различных углеводородов [1—3, 5, 11] под действием тех же катализаторов.

Еще в 1950 г. мы установили, что обработка алюмосиликатного катализатора раствором хлористого или уксуснокислого натрия отравляет активные центры избирательно: при резком падении активности на крекинг кумола активность на дегидратацию этилового спирта сохраняется.

* Насыщение непредельных за счет перераспределения водорода.

Адсорбция ионов натрия не меняет значительно ни площади удельной поверхности, ни распределения пор [9]. Мы установили также, что окись алюминия, активная для дегидратации, не адсорбирует ионов Na из водных растворов солей и не меняет своей каталитической активности на дегидратацию после обработки раствором ацетата натрия.

Зелинский и Арбузов [12] исследовали превращение циклогексена при 400° над окисью алюминия, содержащей в виде примесей силикагель, и показали, что прогидрированная мономерная фракция катализата состоит из метилциклопентана. Николаева, Татевский и Фрост [13] нашли, что мономерная фракция продуктов превращения циклогексена, пропущенного при 260° над природным алюмосиликатом, состоит из предельных и непредельных углеводородов (метилциклопентан, циклогексан, метилциклопентен, циклогексен). Петров и Щекин [14, 15] исследовали эту же реакцию при 260 и 316° под действием синтетического алюмосиликата и, подтвердив данные предыдущих исследователей, показали, что полимерная фракция состоит преимущественно из бициклических углеводородов с одним пятичленным и одним шестичленным кольцом. Авторы указывают на отсутствие в легких продуктах бензола, а в полимерных продуктах — циклических углеводородов с двумя шести- или с двумя пятичленными кольцами. Они делают предположение, что изомеризация на алюмосиликатах идет через деполимеризацию изомеризованного полимера циклогексена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексен, полученный дегидратацией циклогексанола [т. кип. 158,5—159° (760 мм)] над фосфорной кислотой, после сушки и перегонки на ректификационной колонке в 20 теоретических тарелок имел следующие константы: т. кип. 82,5—83° (760 мм); n_D^{20} 1, 4466; d_4^{20} 0,8090, иодное число 307.

Реакция проводилась при 350° (при этой температуре крекинг не идет) в проточной аппаратуре. От катализата на ректификационной колонке в 10 теоретических тарелок отгонялась мономерная фракция до 85°. По выходу остатка после отбора мономерной фракции учитывалась полимеризация циклогексена. Перераспределение водорода учитывалось по иодному числу мономерной фракции. Для определения состава мономерной фракции одна половина ее обрабатывалась серной кислотой (уд. вес 1,84) для удаления непредельных, а другая — гидрировалась. Отдельно для прогидрированной и просульфированной частей по показателю преломления определялось содержание метилциклопентана и циклогексана*. Расчетом полученных данных определялось содержание метилциклопентана, метилциклопентена, циклогексана и циклогексена в мономерной фракции. По сумме пятичленных углеводородов мономерной фракции учитывалась изомеризация циклогексена. Метод дает точность 2—3%, считая на мономерную фракцию, и проверен анализом искусственных смесей.

В табл. 1 представлены результаты опытов по превращению циклогексена под действием катализаторов с различным содержанием Al_2O_3 и SiO_2. Общая степень превращения определялась, исходя из количества непрореагировавшего циклогексена.

Из табл. 1 следует, что полимеризация и перераспределение водорода с наибольшей скоростью идут под действием катализатора состава 30 : 70. Для этих реакций ход активности с изменением состава катализатора повторяет полученные раньше данные для крекинга и перераспределения водорода в бензине [1—5]. Повидимому, полимеризация циклогексена идет на тех же активных центрах алюмосиликата, на которых идет крекинг и перераспределение водорода. Изомеризация идет по-другому; активность

* Методика лаборатории кинетики и катализа Института нефти АН СССР.

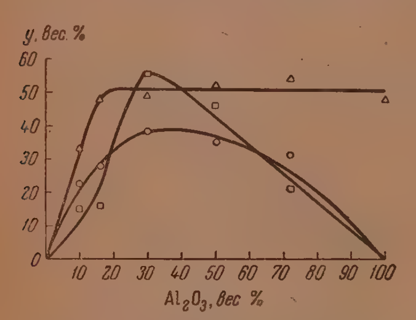
Таблица 1

Температура 350°; объемная скорость $v = 1{,}2$ л/л-час; время опыта — 1 час

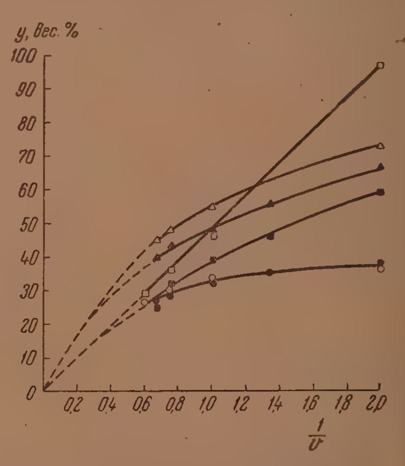
Состав катализаторов в вес. % $Al_2O_3 : SiO_2$	Состав катализата в вес. %		Состав мономерной фракции в вес. % от мономерной фракции				Общая степень превращения в %
	полимеры	мономеры	предельные	непредельные	пятичленные	шестичленные	
0 : 100	0	100	0	100	0	100	0
10 : 90	21	79	10	90	19	81	36
16 : 84	23	77	12	88	35	65	51
30 : 70	36	64	41,5	58,5	36	64	57
50 : 50	33	67	40	60	40	60	61
72 : 28	30	70	20	80	48	52	62
100 : 0	0	100	0	100	48	52	48

катализаторов на эту реакцию возрастает с увеличением содержания Al_2O_3 в катализаторе. Чистая окись алюминия активна только на изомеризацию. Последнее было проверено при нескольких объемных скоростях (0,5; 0,66; 0,9; 1,2; 1,38; 2,0 л/л-час.).

Результаты, представленные в табл. 1, относятся к равным насып-



Фиг. 1. Зависимость превращения циклогексена от состава алюмосиликатов (пересчет на равные веса образцов): △ — изомеризация; ○ — полимеризация; □ — перераспределение водорода



Фиг. 2. Зависимость превращения циклогексена от величины обратной объемной скорости: исходный образец △ — изомеризация; ○ — полимеризация; □ — перераспределение водорода; образец с 29 мг-экв./г Na: ▲ — изомеризация; ● — полимеризация; ■ — перераспределение водорода

ным объемам катализаторов, имеющим разные веса, так как насыпной удельный вес зависит от отношения $Al_2O_3 : SiO_2$ в катализаторе. В табл. 2 и на фиг. 1 представлены результаты тех же опытов, пересчитанные на равные весовые количества катализаторов. Пересчет делался на основании кинетических данных (по опытным кинетическим кривым определялось изменение выхода соответствующего вещества в результате перехода от равных объемов к равным весам). Этот пересчет не изменил характера зависимости активности катализаторов для перераспределения водорода и полимеризации от соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$, установленной по данным табл. 1.

В табл. 3 представлены результаты исследования кинетики превращения циклогексена на чистом алюмосиликатном катализаторе 50 : 50 («исходный») и отравленном ионами натрия. Исходный катализатор (5—6 г)

Таблица 2

Состав катализаторов в вес. % $Al_2O_3 : SiO_2$	Насыпной удельный вес	Объемная скорость соответств. равн. весам в л/л-час	Активность в вес. %			
			полимеризация*	перераспределение водорода**	изомеризация**	общая степень превращения
0 : 100	0,36	0,65	0	0	0	0
10 : 90	0,44	0,78	23	15	33	55
16 : 84	0,48	0,86	28	16	48	71
30 : 70	0,49	0,80	38	55	49	77
50 : 50	0,57	1,02	35	46	52	71
72 : 28	0,61	1,11	31	21	54	67
100 : 0	0,67	1,20	0	0	48	48

* На катализат.
** На мономерную фракцию.

Таблица 3

Температура 350°, время опыта — 1 час. Катализатор 50 : 50 исходный и содержащий 29 мг-экв. натрия на 100 г

v	$1/v$	Полимеризация*		Перераспределение водорода**		Изомеризация***	
		исходный катализатор	отравл. катализатор	исходный катализатор	отравл. катализатор	исходный катализатор	отравл. катализатор
0,5	2	37	38	97	59	73	67
0,75	1,34	—	35	—	46	—	57
1,0	1,0	33	32	46	39	55	48
1,33	0,75	30	28	36	32	48	43
1,50	0,67	—	26	—	25	45	40
1,66	0,60	27	—	29	—	—	—

* Полимеры в катализате в процентах.
** Предельные углеводороды в мономерной фракции в процентах.
*** Пятичленые углеводороды в мономерной фракции в процентах.

насыщался при комнатной температуре ионами натрия моногократной обработкой порциями по 60 мл 1 N раствора уксуснокислого натрия в течение 1—2 суток (методика Миессерова [16]).

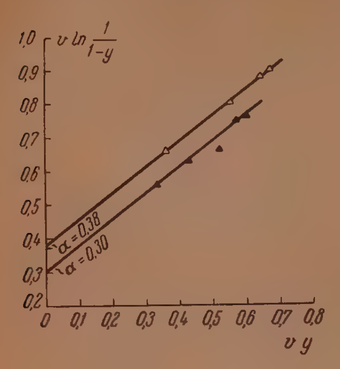
Количество адсорбированного натрия рассчитывалось, как эквивалентное кислоте, выделившейся в раствор в результате обмена кислотного водорода алюмосиликатной структуры на ион натрия. Выделившаяся кислота определялась титрованием раствора ацетата 0,02 N раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину. Предварительно было установлено, что натрий — ион из раствора ацетата натрия не замещает водород гидроксильных групп силикагеля и алюмогеля. Таким образом, ионы водорода «алюмосиликатных» центров выводились с поверхности избирательно. Был получен образец с 29 мг-экв. натрия на 100 г.

На фиг. 2 данные табл. 3 представлены в координатах: степень превращения в % — $\frac{1}{v}$ (величина $\frac{1}{v}$ — пропорциональна времени контакта).

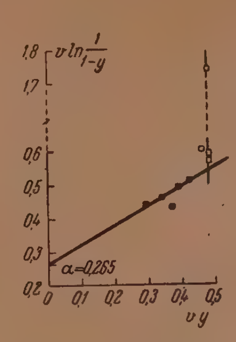
Полимеризация и изомеризация на исходном и отравленном образце и перераспределение на отравленном образце описываются уравнением:

$$v \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v y, \qquad (1)$$

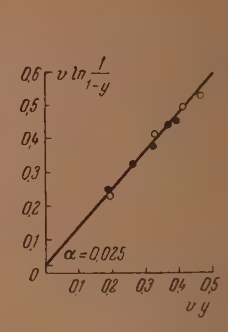
выведенном Фростом [17] для мономолекулярных реакций в проточной системе, тормозящихся продуктами реакции. В уравнении y — степень превращения; α—константа, пропорциональная константе скорости; v — объемная скорость; β — константа торможения.



Фиг. 3. Кинетика изомеризации циклогексена: △ — исходный образец; ▲ — образец с 29 мг-экв./г Na



Фиг. 4. Кинетика перераспределения водорода при превращении циклогексена: □—исходной образец; ■ —образец с 29 мг-экв./г Na



Фиг. 5. Кинетика полимеризации циклогексена; ○—исходный образец; ●— образец с 29 мг-экв./г Na

На фиг. 3, 4 и 5 представлены результаты расчета по уравнению Фроста для исходных и отравленных образцов. При расчете вместо «y» в уравнение подставлялись цифры табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление результатов, полученных для исходного и отравленного образцов, показывает, что натрий — ион, обменно-адсорбированный на катализаторе, в наибольшей степени снижает его активность на перераспределение водорода. Активность при изомеризации также снижается, но несколько слабее, чем для перераспределения водорода. Активность в полимеризацию, в пределах точности опытов, одинакова для исходного образца и образца, содержащего натрий. Величина α, пропорциональная константе скорости, упала в результате отравления с 0,48 до 0,26 для перераспределения и с 0,37 до 0,27 — для изомеризации. Обращает на себя внимание тот факт, что реакция перераспределения водорода, описывающаяся до отравления уравнением нулевого порядка ($vy = \text{const}$), после отравления стала описываться уравнением мономолекулярных реакций, тормозящихся продуктами реакций (фиг. 2 и 4 и уравнение 1).

Результаты, полученные по перераспределению водорода при превращении циклогексена, подтверждают данные, полученные раньше по этой же реакции: 1) реакция ускоряется только алюмосиликатами, исходные окислы Al_2O_3 и SiO_2 неактивны; наиболее активным является катализатор с соотношением 30 : 70[1]. Впервые показано, что натрий, адсорбированный на алюмосиликате, отравляет его на перераспределение водорода. В целом эти результаты подтверждают, что перераспределение водорода идет на тех же «кислотных алюмосиликатных центрах», как и крекинг [3, 18].

Изомеризация, которая ускоряется чистой окисью алюминия, заметно замедляется в результате адсорбции натрия на алюмосиликате. Чистая окись алюминия, по нашим данным, не адсорбирует обменно ионов натрия из водных растворов ацетата натрия и, следовательно, не может отра

ляться после обработки этим раствором на изомеризацию. Отравляемость алюмосиликата на изомеризацию в результате адсорбции ионов натрия свидетельствует, по нашему мнению, что изомеризующей способностью обладает не только свободная окись алюминия, существующая в катализаторе, но и те активные центры алюмосиликата, которые ведут крекинг и перераспределение водорода. Этот вывод согласуется с результатами, полученными нами по дегидратации этилового спирта. Для этой реакции активна только окись алюминия, и алюмосиликат после обработки водным раствором ацетата натрия не меняет своей активности на дегидратацию. Возможно, что изомеризация на алюмосиликатных активных центрах идет через деполимеризацию изомеризованного полимера.

Данные, полученные нами по полимеризации, не решают вопроса о том, идет ли эта реакция на «кислотных» центрах, так как, с одной стороны, зависимость активность — состав катализатора для полимеризации описывается кривой, характерной для катализа на «кислотных» активных центрах алюмосиликата, но, с другой стороны, не было обнаружено заметной отравляемости катализатора для полимеризации при адсорбции 29 мг-экв Na на 100 г катализатора. В настоящее время приводятся дополнительные исследования по этой реакции.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика трех одновременно протекающих реакций —полимеризации, перераспределения водорода и изомеризации в условиях, исключающих крекинг, и показано, что превращение циклогексена идет на активных центрах двух типов.

2. Перераспределение водорода идет только на «кислотных» активных центрах алюмосиликата. Изомеризация идет на «кислотных» активных центрах и на окиси алюминия.

3. Адсорбция ионов натрия отравляет алюмосиликат для перераспределения водорода и изомеризации.

Институт нефти
Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, ДАН 55, 509 (1947); Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Вестник МГУ № 2, 39 (1946).
2. К. В. Топчиева, ДАН 80, 635 (1951).
3. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, ДАН 74, 1109 (1950).
4. К. В. Топчиева, Ш. Батталова, Г. М. Панченков, ДАН 78, 501 (1951).
5. К. В. Топчиева, Ш. Батталова, Г. М. Панченкова, ЖФХ 26, 903 (1952).
6. Ч. Л. Томас, Синтез моторного топлива, сб. 2 под редакцией А. Д. Петрова, стр. 68 (1951).
7. А. П. Баллод, К. В. Топчиева, Усп. хим. 20, 161 (1951); № 8, 279 (1950).
8. T. H. Milliken, Jr., G. Mills, A. G. Oblad, Disc. Far. Soc. № 8,279 (1950).
9. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Тр. Всес. совещания по химии и переработке нефти, Изд. АН Азерб. ССР, Баку, 1953, стр. 72.
10. К. В. Топчиева, ЖФХ 27, 3, 411 (1953).
11. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестник МГУ № 11, 133 (1948).
12. Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, ДАН 23, 193 (1938).
13. А. Ф. Николаева, В. М. Татевский, А. В. Фрост, ЖОХ, 15, 9—10, 769 (1945).
14. А. А. Петров, В. В. Щекин, ДАН 78, 5, 913 (1951).
15. В. В. Щёкин, Тр. Института нефти АН СССР, 2, 1952.
16. К. Г. Миессеров, ДАН 87, 627 (1952).
17. А. В. Фрост, Вестник МГУ № 3—4, 111—117 (1946).
18. А. П. Баллод, И. В. Пацевич, А. С. Фельдман, А. В. Фрост, ДАН 78, 509 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. М. ХОМУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Современное развитие исследований в области полимеризации и сополимеризации соединений характеризуется тем, что до последнего времени синтетические возможности этой реакции базировались главным образом на использовании кратных связей различных непредельных соединений.

В настоящее время выявляются новые синтетические возможности реакций полимеризации и сополимеризации вследствие вовлечения в указанные реакции новых соединений, обогащенных (кроме кратных связей) активными функциональными группами, т. е. другими реакционными центрами, которые также используются в рассматриваемых нами процессах.

В качестве примера новых соединений, применяющихся нами в реакциях полимеризации и сополимеризации, приводим следующие гомологические ряды:

$$CH_2=C(R)-COOH; \qquad CH_2=CHOCH_2CH_2NH_2;$$

$$CH_2=CHOCH_2CH_2OH; \qquad CH_2=CH-OR;$$

$$CH_2=CH-S-R; \qquad CH_2=CHN\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix},$$

где R и R_1 могут быть: Alk, Ar, арилалкилы и другие радикалы, содержащие или не содержащие в своем составе ряд заместителей.

В предыдущих наших исследованиях [1] изучалось поведение метакриловой кислоты в реакциях сополимеризации с простыми виниловыми эфирами. При этом установлено, что, кроме основного процесса сополимеризации, имеет место ряд других одновременно протекающих реакций, связанных с участием кратных связей и функциональных групп, содержащих подвижный водород. Наличие молекул с несколькими реакционными центрами резко сказывается на течении процесса полимеризации исходных мономеров, по сравнению, например, с полимеризацией непредельных соединений, не содержащих активных функциональных групп [2].

Одновременно обращено внимание на тот факт, что винилалкиловые эфиры, не полимеризующиеся под влиянием перекиси бензоила [3] и кислорода [4], вступают в сополимеризацию с метакриловой кислотой. Интересно было установить наличие сополимеризации винилалкиловых

эфиров и эфира метакриловой кислоты, в которых отсутствует подвижный водород карбоксильной группы.

В литературе имеются лишь ориентировочные указания о возможности сополимеризации метилового эфира метакриловой кислоты с винилметиловым эфиром [5]. Однако из приведенных данных неизвестно, в каком соотношении исходные мономеры вступают в сополимеризацию. В настоящем исследовании приводятся данные по изучению сополимеризации метилового эфира метакриловой кислоты с винилэтиловым и винил-н. бутиловым эфирами. Сополимеризация исходных мономеров проводилась в широком интервале их соотношений. В этом случае, как и для метакриловой кислоты, сополимеризация пары — метиловый эфир метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров — гладко осуществляется под влиянием перекиси бензоила. Этот процесс мы объясняем тем, что метиловый эфир метакриловой кислоты содержит в своем составе сопряженную систему: — C = C — C = O, легко активирующуюся кислородом [6] или свободными радикалами при распаде перекиси бензоила [7], инициируя образование начала цепи по схеме (1) или (2), т. е. роль перекиси бензоила более моногранна, чем это освещается у Гелиссена и Германса [8].

$$C_6H_5^{\bullet} + CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - COOCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}- \quad \text{и т. д.} \qquad (1)$$

$$-O-O^{\bullet} + CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{/}}{C} - COOCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O-O-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{/}}{C}}- \quad \text{и т. д.} \qquad (2)$$

Как показано в наших исследованиях, соединения, содержащие сопряженную систему, подходящи для сополимеризации с винилалкиловыми эфирами под влиянием перекиси бензоила. Таким образом, в подборе компонентов для сополимеризации с винилалкиловыми эфирами одним из критериев может служить наличие в исходном соединении сопряженных кратных связей. Установление же свободнорадикального механизма в случае полимеризации и сополимеризации простых виниловых эфиров заслуживает всестороннего внимания в связи с тем, что реакцией винилирования Фаворского — Шостаковского [9] открыты широкие возможности получения соединений, содержащих и кратные связи и разнообразные функциональные группы.

Настоящими исследованиями установлено, что увеличение концентрации исходных винилалкиловых эфиров в реакционной смеси повышает содержание их в конечных сополимерах. Строение последних можно представить следующим образом:

$$n\,CH_2 = C(CH_3)COOCH_3 + m(CH_2 = CHOC_2H_5) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots - \left[CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}} - \right]_x - \left[- CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle OC_2H_5}{|}}{CH} \right]_y - \cdots$$

Присутствие в молекуле звеньев винилалкиловых эфиров сказывается на растворимости, плавкости и внешнем виде сополимеров. Исходя из данных элементарного анализа для указанных сополимеров, установлено, что в их составе, в зависимости от соотношения исходных компонентов, содержится от 6 до 21 мол. % звеньев винилалкиловых эфиров.

Предположение о возможности раздельной полимеризации исходных компонентов не подтвердилось, т. е. полученный продукт реакции был сополимером и не содержал полимеров метилового эфира метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров. В литературе имеется не совсем правильное указание о роли простых виниловых эфиров в процессах сополимеризации [10], сводящейся только к обрыву цепей соединений, легко полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, что, по мнению этих авторов, приводит к образованию низкомолекулярных соединений. Повидимому, это связано с тем, что до наших работ [11] винилалкиловые эфиры считались соединениями, не полимеризующимися по свободно радикальному механизму [12—15].

Нашими исследованиями показано, что сополимеры метилового эфира метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров имеют величину молекул такую, как и соответствующие полимеры исходного метилового эфира метакриловой кислоты. Суждение о степени полимеризации и сополимеризации исследованных продуктов основывалось на сопоставлении вязкости растворов указанных полимеров и сополимеров, которое показало, что вязкости растворов исследуемых сополимеров в одних случаях равны, а в других выше вязкости растворов полимеров метилового эфира метакриловой кислоты, полученных в тех же условиях (см. табл. 2 и 4).

Как показано в экспериментальной части (табл. 1 и 3), выходы полимеров снижаются по мере уменьшения количеств метилового эфира метакриловой кислоты и увеличения концентрации виниловых эфиров в реакционной среде; одновременно идет качественное изменение за счет повышения числа звеньев винилалкиловых эфиров (табл. 2 и 4). Отсюда можно сделать предположение, что инициирующее начало в образовании цепи принадлежит метиловому эфиру метакриловой кислоты. Данные элементарного анализа показывают на большее содержание звеньев метилметакрилата в молекуле; это же подтверждается определением мономеров, не вошедших в сополимер. Баланс продуктов, полученных после реакции полимеризации, указывает на наличие метилового эфира метакриловой кислоты, винилалкиловых эфиров и сополимера. Установленное различие физических свойств полимера метилового эфира метакриловой кислоты и полученных сополимерных продуктов подтверждает наличие сополимеризации. Это различие заключается в растворимости, плавкости и растет с увеличением в цепи молекулы звеньев винилалкилового эфира.

Таким образом, на основании выходов, элементарного состава сополимеров, растворимости и исследований физико-химических свойств доказано, что под влиянием перекиси бензоила имеет место сополимеризация метилового эфира метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные продукты для исследований: метиловый эфир метакриловой кислоты с т. кип. 99,5—100°; n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,936; винилэтиловый эфир с т. кип. 35,9°; n_D^{20} 1,3778; d_4^{20} 0,7533; винил-н.бутиловый эфир с т. кип. 93,5—93,7°; n_D^{20} 1,4027; d_4^{20} 0,7791. Для полимеризации применялись всегда свежеперегнанные упомянутые мономеры. Перекись бензоила очищалась двукратным растворением в хлороформе и осаждением метанолом.

Методика эксперимента

Сополимеразиция проводилась в стеклянных ампулах, которые нагревались в термостате при температуре 60 ± 1°. В реакцию бралось 25 г исходных продуктов в различном молярном соотношении и 0,2% перекиси бензоила от суммарного веса мономеров. Процесс протекал непрерывно до получения твердых или высоковязких продуктов. После окончания процесса ампулы охлаждались до 0°. В этих же условиях ставились два контрольных опыта по полимеризации чистого метилового эфира метакриловой кислоты, винилэтилового и винил-н.бутилового эфиров под влиянием перекиси бензоила. Очистка и обработка продуктов реакции проводились по следующему способу. Продукты реакции растворялись в ацетоне и осаждались в метаноле. Растворение и осаждение повторялись многократно до отрицательной реакции на уксусный альдегид с фуксиносернистой кислотой. Затем полимеры и сополимеры сушились до постоянного веса.

Дальше следовало установление селективной растворимости полученных полимеров и сополимеров. Сополимеры и полимеры после обработки селективными растворителями осаждались метанолом и сушились до постоянного веса и анализировались на С и Н. На основании полученных данных рассчитывался состав сополимеров. Кроме того, определялась их плавкость и вязкость [16].

Во всех случаях испытания сополимеров для сравнения брался полимер метилового эфира метакриловой кислоты, полученный в качестве контрольного образца. С целью проверки способности применяемых мономеров к свободнорадикальной полимеризации ставились контрольные испытания.

1. Изучение склонности к полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты с перекисью бензоила проводилось по указанной выше методике. Продолжительность полимеризации 40 час. Этот полимер растворялся в ацетоне, значительно труднее — в бензоле и в диоксане. При нагревании полимер растворялся частично в кипящем этаноле и полностью в кипящей смеси бутанола и винил-н. бутилового эфира, при охлаждении выпадал из раствора, не растворялся в простых винилалкиловых эфирах. Очищенный полимер по данным элементарного анализа содержал следующее количество углерода и водорода:

Найдено %: С 60,24; 60,28; Н 8,30; 8,28
Вычислено %: С 59,99; Н 8,00

2. Винилэтиловый и н. винилбутиловый эфиры нагревались в присутствии перекиси бензоила в течение 40 час. После разгонки собраны исходные эфиры и на дне имелся незначительный остаток осмолившегося вещества, недостаточный для количественных исследований. Ниже приводятся некоторые данные из исследований по сополимеризации винилалкиловых эфиров и метилметакрилата.

Сополимеризация метилового эфира матакриловой кислоты и винилэтилового эфира

Для сополимеризации взято 7,9 г метилового эфира метакриловой кислоты и 17,1 г винилэтилового эфира (т. е. молярные соотношения 1 : 3). Продолжительность нагревания 40 час. Содержимое ампулы имело высоковязкую консистенцию. Условия сополимеризации и очистки описаны выше. Растворимость сополимера устанавливалась путем подбора смеси этанола и диоксана (85 и 15%). При нагревании в смеси этанола и диоксана сополимер растворялся и после охлаждения раствор оставался прозрачным. В подобной концентрации полимер ме-

тилового эфира метакриловой кислоты при нагревании растворялся не полностью и после охлаждения выпадал из раствора. Сополимер, растворенный в смеси этанола и диоксана, осаждался из раствора метанолом, высушивался до постоянного веса и подвергался микроанализу.

По указанной выше методике сополимеризации метилового эфира метакриловой кислоты с винилэтиловым эфиром велась и при других соотношениях исходных мономеров. Соотношения взятых мономеров и выходы приведены в табл. 1. Там же показана растворимость сополимеров в смеси этанола и диоксана. Результаты микроанализа сополимеров приведены в табл. 2.

Таблица 1

Соотношение исходных мономеров и выходы сополимеров

№ по пор.	Молярные соотношения		Выход полимера и сополимера в %	Растворимость в смеси диоксана (15%) и этанола (85%)
	$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$	$CH_2{=}CH{-}OC_2H_5$		
1	1,0	—	97,32	Не растворяется
2	0,75	0,25	86,30	»
3	0,50	0,50	60,1	Растворяется
4	0,25	0,75	33,5*	»
5	—	1,00	**	

* Кроме сополимера выделены: винилэтиловый эфир—60% и метиловый эфир метакриловой кислоты —5,1%.
** Выделен винилэтиловый эфир—96,3%.

Таблица 2

Состав сополимеров

№ по пор.	Молярные соотношения		Количество		Молярный состав звеньев в сополимере в %		Вязкость	
	$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$	$CH_2{=}CH{-}OC_2H_5$	С в %	Н в %	$-CH_2{-}C(CH_3)(COOCH_3)-$	$-CH_2{-}CH(OC_2H_5)-$	η ст/сек	η отн.
1	1,0	—	60,24 60,28	8,30 8,28	—	—	0,011	1,5011
2	0,75	0,25	60,22 60,43	8,35 8,44	93,45	6,55	0,041	5,4992
3	0,5	0,5	60,61 60,85	8,17 8,36	85,35	14,65	0,0268	3,5819
4	0,25	0,75	61,13 61,05	8,33 8,46	78,35	21,65	0,013	1,8001
5	—	1,0	—	—	—	—	—	—

При нагревании сополимеров в тиглях некоторые из них плавились, образуя стеклообразную массу. Особенно это характерно для сополимеров, содержащих повышенное количество звеньев винилалкилового эфира.

Сополимеризация метилового эфира метакриловой кислоты и винилбутилового эфира

Для сополимеризации взято 6,25 г метилового эфира метакриловой кислоты и 18,75 винил-н.бутилового эфира (молярное соотношение 1 : 3). Продолжительность нагревания 40 час. Содержимое ампулы имело вязкую консистенцию. Условия сополимеризации и способ очистки сополимера описаны выше. Сополимер полностью не растворялся при нагревании в смеси этанола и диоксана и хорошо растворялся в смеси бутанола и винил-н.бутилового эфира (1 : 1); в последней полимер метилового эфира метакриловой кислоты не растворялся. Полимер метилметакрилата, как и выше, не был выделен в данной серии опытов. Сополимер из раствора высаживался метанолом и сушился до постоянного веса. Затем проводилось определение содержания углерода и водорода методами микроанализа.

Сополимеризация метилового эфира метакриловой кислоты с винил-н. бутиловым эфиром велась и при других соотношениях исходных мономеров. Выходы сополимеров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Соотношения исходных мономеров и выходы сополимеров

№ по пор.	Молярные соотношения		Выход полимеров и сополимеров в %	Растворимость в смеси бутанола (50%) и винилбутилового эфира (50%)
	$CH_2=\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}$	$CH_2=\underset{OC_4H_9}{CH}$		
1	1,0	—	97,32	Не растворяется
2	0,75	0,25	76,5	Растворяется
3	0,50	0,50	60,7	»
4	0,25	0,75	27,0	»
5	—	1,0	*	

* Выделен исходный винил-н. бутиловый эфир.

Таблица 4

Состав сополимеров

№ по пор.	Молярные соотношения		Количество		Молярное содержание звеньев в сополимере в %		Вязкость	
	$CH_2=\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{O}}$	$CH_2=\underset{OC_4H_9}{CH}$	C в %	H в %	$CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}-$	$-CH_2-\underset{OC_4H_9}{CH}$	$\eta_{ст/сек}$	$\eta_{отн.}$
1	1,00	—	60,24	8,30	100	—	0,011	1,5016
			60,28	8,28				
2	0,75	0,25	61,93	8,47	86,4	13,6	0,015	2,0299
			61,73	8,32				
3	0,50	0,50	61,65	8,67	86,4	13,6	0,016	2,1719
			61,61	8,47				
4	0,25	0,75	62,68	8,92	76,33	23,67	0,0126	1,6932
			62,99	9,02				
	—	1,00						

Сополимеры после сушки подвергались селективному растворению в смеси бутанола, винил-н.бутилового эфира, затем осаждались метанолом, сушились до постоянного веса в вакуум-сушилке при 30—35° (4 мм) и передавались на микроанализ. Результаты микроанализа и расчет состава сополимеров приведены в табл. 4; там же приведены вязкости. Сополимеры плавились при нагревании, давая стеклообразную массу.

ВЫВОДЫ

1. Исследована сополимеризация метилового эфира метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров при различных соотношениях под влиянием перекиси бензоила.

2. Получены сополимеры метилового эфира метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров.

3. Показано, что под влиянием перекиси бензоила может осуществляться сополимеризация винилалкиловых эфиров с соединениями, содержащими в своем составе кратные связи: $-C=C-C=O$.

4. При сополимеризации метилового эфира метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров под влиянием перекиси бензоила полимеры метилового эфира метакриловой кислоты не обнаружены.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1953 № 6, 1049.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 323.
3. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., стр. 219.
4. М. Ф. Шостаковский, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 38.
5. И. П. Лосев и Е. Б. Тростянская, ЖОХ 17, 122 (1947).
6. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР,М., 1950, стр. 240.
7. С. С. Медведев и др., ЖФХ 17, 398 (1948).
8. Gelisen, Hermans, Ber. 58, 285 (1925); 59, 63 (1926).
9. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1943).
10. F. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 70, 4 (1948).
11. М. Ф. Шостаковский, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 42.
12. С. Н. Ушаков, С. П. Минцинглер, Г. А. Штрайхман, Усп. хим. 19, 1 (1950).
13. F. Lewis a. oth., J. Am. Chem. Soc. 70, 4, 1527 (1948).
14. F. Mayo, Lewis W. Hulse, J. Am. Chem. Soc. 70, 4, 1523 (1948).
15. F. Lewis, F. Mayo, C. Walling, J. Am. Chem. Soc. 70, 1529 (1948).
16. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950, 30.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, К. Г. РУДНЕВА

ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ВОДОРОДНОЙ ПРИРОДЫ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

По аналогии с металлическими пленками, промотированными газами 1], можно было предположить, что водород играет определенную роль в ктивности скелетного катализатора. Известно, что последний содержит начительные количества водорода, достигающие нескольких сотен миллиитров на 1 г никеля. Необходимо было разработать метод, при помощи оторого можно было бы установить связь между активностью скелетного атализатора и наличием в нем водорода. Физический метод удаления водоода длительной непрерывной откачкой при повышенной температуре бладает тем серьезным недостатком, что в этих условиях может изменятья также физическая структура катализатора, и поэтому почти невозможно тделить влияние обезводороживания на свойства катализатора от влияия термического воздействия. В отличие от физического химический меод позволяет осуществить обезводороживание при температурах, близких комнатной, при которых физическая структура катализатора не претеревает изменений. Это дает возможность исследовать изменение свойств келетного катализатора при его химическом обезводороживании вещетвами, способными гидрироваться.

Подбор пригодных для этой цели веществ является исключительно важным. Обезводороживающий реагент должен быстро и полно извлекать содержащийся в никеле водород. Обезводороживающий реагент и продукты его гидрирования не должны реагировать с металлом или блокировать его активную поверхность и должны легко анализироваться. После обезводороживания катализатора необходимо количественно отделять от него гидрируемое вещество фильтрованием и подвергать его анализу. Если гидрируемое вещество летуче, то трудно избежать потерь. Поэтому обезводороживающий реагент должен обладать высокой температурой кипения. Применявшиеся ранее обезводороживающие реагенты — винилбутиловый эфир, нитробензол, циклопентен [2] — были легко летучи, мало доступны или трудно анализируемы. Нам удалось найти обезводороживающий реагент, лишенный вышеуказанных недостатков, и установить оптимальные условия обезводороживания катализатора.

Химический метод обезводороживания одновременно служит также способом определения количества химически активного водорода в катализаторе. Обычно количество водорода в двух параллельных пробах катализатора определяется с точностью до 1—2%. Пользуясь химическим методом обезводороживания, удалось установить неравноценность водорода, содержащегося в катализаторе, и наличие связи между активностью катализатора и содержанием водорода в нем [2]. К подобным же выводам пришли Сокольский с сотрудниками, пользуясь независимым потенциометрическим методом [3]. На основании результатов, полученных при помощи химического метода, мы предсказали возможность восстановления актив-

ности инертного катализатора при его обработке водородом и подтвердили это экспериментально [4].

Недавно нами установлено, что активность скелетного никелевого катализатора, частично обезводороженного и дезактивированного при его нагревании в вакууме при 300° в отсутствие обезводороживающих органических реагентов, также может быть восстановлена при его обработке водородом. Таким образом, результаты, полученные физическим методом, аналогичны тем, какие были получены методом химического обезводороживания. Обри [5] высказал предположение, что восстанавливающее действие скелетного никеля в водной среде на сульфит, гипосульфит, селенит и другие соединения при комнатной температуре объясняется его способностью реагировать с водой с выделением водорода:

$$Ni + 2H_2O - Ni(OH)_2 + H_2.$$

Пленка гидроокиси никеля защищает металл и сохраняет его активность.

Специальными опытами нами установлено, что после обработки катализатора парами воды в течение 2 час. при температуре до 200° он полностью сохраняет свою активность. Следовательно, и при этой повышенной температуре скелетный никелевый катализатор не взаимодействует с парами воды и не покрывается блокирующей активную поверхность пленкой гидроокиси. Кроме того, мы нашли, что количество определяемого в никеле водорода не зависит от того, обрабатывался он бензохиноном, растворенным во влажном диоксане, или в диоксане, дважды перегнанном над металлическим натрием.

Условия обезводороживания катализатора при помощи бензохинона

Полученные результаты показали что бензохинон наиболее удовлетворяет требованиям, предъявляемым к обезводороживающему веществу в химическом методе. Обработку катализатора бензохиноном удобно проводить в диоксане, в котором также хорошо растворимы промежуточный и конечный продукты реакции — хингидрон и гидрохинон. Применялся свежеперегнанный диоксан, не содержащий перекисных соединений. Реакционным сосудом служила «утка», установленная на мощной качалке и соединенная с газовой бюреткой. Утка была снабжена рубашкой для обогрева, а также двумя трубками для внесения катализатора и гидрируемого вещества и для подвода и отвода газов. В одну из отводных трубок был впаян стеклянный фильтр № 3. Утка обогревалась водой, циркулировавшей через ее рубашку из ультратермостата. Катализатор в виде пасты отбирался ложечкой. Избыточное количество никелевой пасты выше краев ложечки удалялось при помощи стеклянной палочки. Таким путем удается набрать практически одинаковые весовые количества катализатора.

Обезводороживание катализатора проводилось следующим образом: воздух из утки вытеснялся водородом, затем в токе водорода катализатор смывался в утку через воронку при помощи 5—10 мл растворителя. Отводная трубка закрывалась пробкой на шлифе, включался мотор качалки и производилось донасыщение катализатора водородом. Когда поглощение водорода прекращалось или его скорость не превышала 0,1 мл/мин., насыщение катализатора считалось законченным. Водород тщательно вытеснялся из утки азотом и в нее вносился (в токе азота) определенный объем 3%-ного раствора бензохинона в диоксане. Включался мотор, и утка встряхивалась на качалке. В этих условиях бензохинон может гидрироваться до гидрохинона и только за счет водорода, содержащегося в катализаторе. Гидрирование до диоксициклогексана требует значительно более высокой температуры.

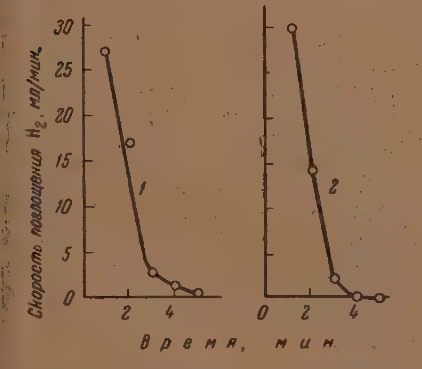
После обработки катализатора бензохиноном в атмосфере азота жид-

кость отфильтровывалась и катализатор 5—6 раз промывался диоксаном до полного удаления хинона и продуктов его гидрирования. Полнота удаления хинона контролировалась реакцией с иодом в щелочной среде [6]. Промывная жидкость присоединялась к основной и в ней иодометрически определялось содержание гидрохинона и остаточного бензохинона [7, 8]. Из данных анализа жидкости вычислялось количество водорода, извлеченное из катализатора бензохиноном. Затем определялась активность катализатора.

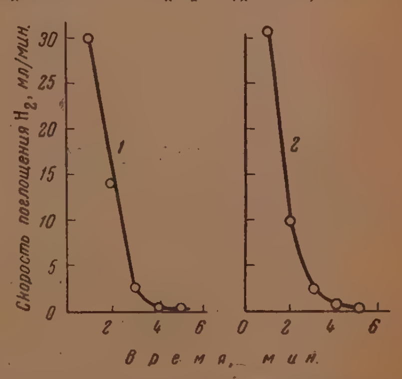
Обезводороживание катализатора при помощи бензохинона в отсутствие водорода извне ведет к разрушению его активной структуры и к дезактивированию. Достаточно полное дезактивирование катализатора при 20° достигается лишь после обработки его в течение 120 мин. бензохиноном (в избытке относительно водорода в катализаторе). При повышении температуры до 60° время, необходимое для дезактивирования катализатора, снижается до 60 мин. Отделенный от жидкости и тщательно промытый катализатор при длительном встряхивании не сорбирует водорода и совершенно неактивен в реакции гидрирования органических соединений при 20°.

Методика испытания активности катализатора

Активность катализатора определялась по скорости гидрирования винилфенилового эфира в этиловом спирте при 20° и нормальном давлении. Винилфениловый эфир имел т. кип. 155—156° и n_D^{20} 1,5225. В процессе гидрирования он не обезводороживает катализатор, трудно летуч и легко анализируется иодометрически. Специальными опытами было установлено, что активность одной и той же порции катализатора не снижается в ряде последовательных гидрирований винилфенилового эфира (фиг. 1).



Фиг. 1. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в двух последовательно проведенных опытах (*1*,*2*) в спирте при 20° с 1 г скелетного никелевого катализатора

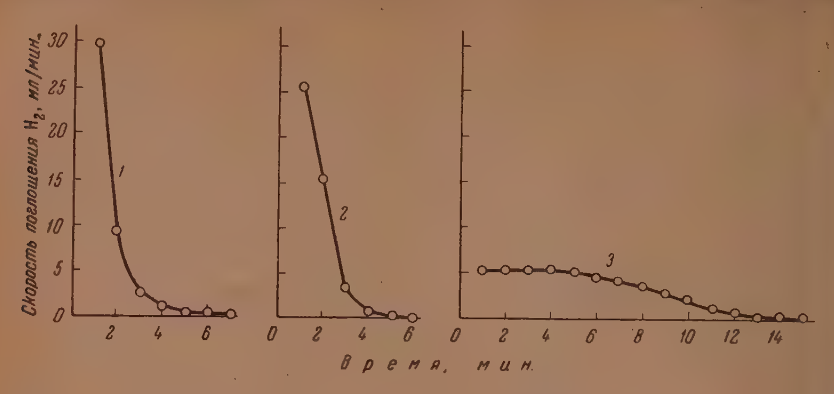


Фиг. 2. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного никелевого катализатора. *1* — свежеприготовленного; *2* — после 6-месячного хранения под водой

Применялись образцы катализатора, приготовлявшегося двухчасовым выщелачиванием 50% Ni — Al-сплава 20%-ной щелочью при 100—105°. В одном из них в свежеприготовленном виде было определено 176 мл водорода в 1 г катализатора. После 6 месяцев хранения под слоем воды в нем определено было 173 мл водорода в 1 г катализатора и активность его не изменилась (фиг. 2).

На фиг. 3 изображены кривые скорости гидрирования винилфенилового эфира при 20° в присутствии различных количеств катализатора: 0,25,

1 и 2 г. Из фиг. 3 видно, что при увеличении количества катализатора от 1 до 2 г скорость реакции практически не изменилась. Наоборот, при уменьшении количества катализатора до 0,25 г изменяется не только

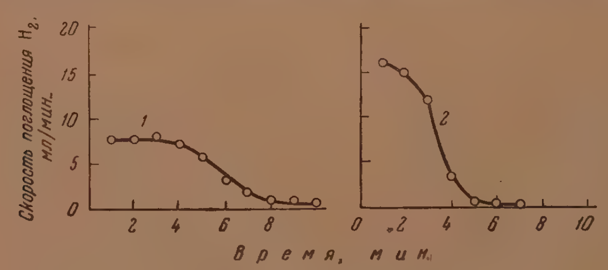


Фиг. 3. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира при 20° в спирте: *1* — с 2 г скелетного никелевого катализатора; *2* — с 1 г скелетного никелевого катализатора; *3* — с 0,25 г скелетного никелевого катализатора

скорость но и характер кинетики. Кажущийся нулевой характер при недостатке катализатора в системе можно объяснить тем, что скорость реакции в этом случае лимитируется скоростью активирования водорода на катализаторе. В наших опытах катализатор применялся в количестве 1 г.

Влияние длины хода качалки и размеров утки на интенсивность перемешивания и скорость гидрирования

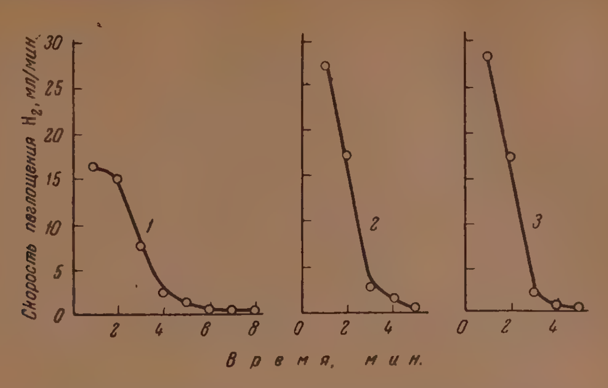
Чтобы исключить влияние скорости диффузии реагирующих компонентов к поверхности катализатора при изучении кинетики реакции, был проведен ряд опытов с целью выяснения влияния длины хода качалки и размеров утки на интенсивность перемешивания. Изучалась скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в 15 мл спирта в присутствии 1 г катализатора. Вначале были проведены опыты в утке меньшего размера, длиной 150 мм и внутреннем диаметром 30 мм. Из приведенных на фиг. 4 кривых видно, что при числе односторонних качаний 470 скорость реакции



Фиг. 4. Влияние длины хода качалки на интенсивность перемешивания при числе качаний 470: *1* — длина хода качалки 3 см; *2* — длина хода качалки 9 см

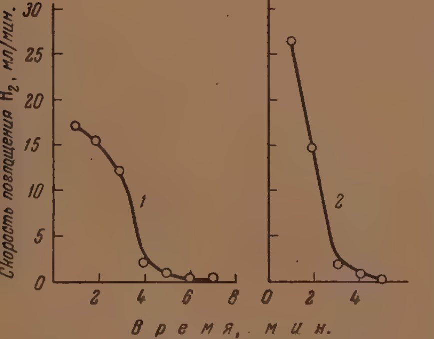
значительно выше в опыте с ходом качалки в 9 см, чем в опыте с ходом качалки в 3 см. Аналогичный эффект увеличения скорости реакции с увеличением длины хода качалки наблюдался и в опытах с большим числом качаний. Сравнивая результаты трех опытов, проведенных при 880 одно-

сторонних качаниях в минуту (фиг. 5), мы видим, что в опыте с меньшим ходом качалки (3 см) реакция протекает медленнее, чем с бо́льшим ходом качалки (6 см). Дальнейшее увеличение длины хода качалки (9 см) не дало увеличения скорости реакции.

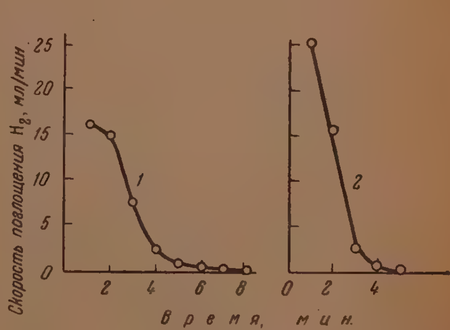


Фиг. 5. Влияние длины хода качалки на интенсивность перемешивания при числе качаний 880: *1* — длина хода качалки 3 см; *2* — длина хода качалки 6 см; *3* — длина хода качалки 9 см

Размеры утки также влияют на интенсивность перемешивания и соответственно на скорость реакции. Из сравнения результатов двух опытов (фиг. 6), проведенных с одинаковой длиной хода качалки (9 см) и при одном



Фиг. 6. Влияние размеров утки на интенсивность перемешивания при числе качаний 470 и длине хода качалки 9 см: *1* — в утке длиной 150 мм, диаметром 30 мм; *2* — в утке длиной 180 мм, диаметром 30 мм

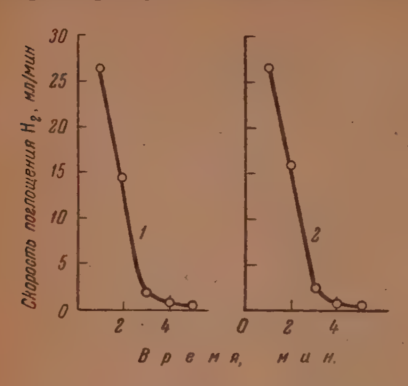


Фиг. 7. Влияние размеров утки на интенсивность перемешивания при числе качаний 880 и длине хода качалки 3 см; *1* — в утке диной 150 мм, диаметром 30 мм; *2* — в утке длиной 240 мм, циаметром 40 мм

и том же числе односторонних качаний (470), следует, что в утке длиной в 180 мм реакция протекает быстрее, чем в утке длиною в 150 мм. Аналогичный эффект (фиг. 7) был получен в опыте с меньшим ходом качалки (3 см), но с большим числом односторонних качаний (880). Скорость гидрирования в утке длиной в 240 мм и диаметром 40 мм была больше, чем в утке длиной 150 мм и диаметром 30 мм.

При достаточно большом числе односторонних качаний (880) и достаточно большой длине хода качалки (6 см) реакция протекает с одинаковой скоростью как в большой утке (длина 240 мм, диаметр 40 мм), так и в малень-

кой (длина 150 мм, диаметр 30 мм), как это следует из фиг. 8. Как видно из фиг. 9, при еще большем ходе качалки (10,5 см), даже при меньшем числе односторонних качаний (700), скорость реакции практически не зависит от размеров утки и одинакова как в маленькой, так и в большой утке.



Фиг. 8. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного никелевого катализатора при числе качаний 880 и длине хода качалки 6 см: *1* — в утке длиной 150 мм, диаметром 30 мм; *2* — в утке длиной 240 мм, диаметром 40 мм

Фиг. 9. Скоростьгидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного никелевого катализатора при числе качаний 700 и длине хода качалки 10,5 см: *1* — в утке длиной 150 мм, диаметром 30 мм; *2* — в утке длиной 180 мм, диаметром 30 мм

Таким образом, достаточно интенсивное пермешивание в системе можно обеспечить не только увеличением скорости качания, но и изменением длины хода качалки и размеров реакционного сосуда.

ВЫВОДЫ

1. Описан химический метод обезводороживания скелетного никелевого катализатора, служащий одновременно способом определения количества химически активного водорода, содержащегося в металле.

2. Метод дает возможность установить наличие связи между активностью скелетного катализатора и содержанием в нем водорода.

3. Исследовано также влияние количества катализатора, длины хода качалки и размеров утки на скорость реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Аблезова, С. Рогинский, ДАН 1, 487 (1935); К. Жадановская, В. Королев, И. Мочан, ДАН 30, 26 (1941).
2. Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, ДАН 74, 955 (1950); Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 2, 145.
3. Д. Сокольский, В. Друзь, ДАН 73, 949 (1950); Уч. зап. Каз. ун., химия, 14, вып. 2, стр. 51 (1952).
4. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, ДАН 83, 105 (1952).
5. J. Aubry, Bull. Soc. Chim. 5, 1333 (1938).
6. C. Mörner, Z. Physiol. 78, 317 (1912).
7. В. Шеберстов, Химия проявителей и проявления, 1941, г. гл. 4, стр. 77, Харьков, Госкиноиздат.
8. A. Valeur, C. r., 129, 552 (1899).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

В. А. ПОНОМАРЕНКО, В. Ф. МИРОНОВ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЛКЕНИЛ- И АЛКИЛСИЛАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

В 1947 г. Шлезингером и сотрудниками [1] предложен удобный метод получения гидридсиланов типа $RSiH_3$ и R_2SiH_2 путем восстановления соответствующих галогенсиланов литийалюминийгидридом

$$4SiR_nX_{4-n} + (4-n)\,LiAlH_4 \xrightarrow{\text{эфир}} 4SiR_nH_{4-n} + (4-n)\,(LiX + AlX_3), \qquad (1)$$

где R — алкил или арил; X — галоген;, $n = 1, 2$ или 3.

В некоторых случаях как авторами метода, так и другими исследователями [2] отмечена возможность использования для этой же цели гидрида лития, но выход алкилгидридсиланов при этом был более низким и для проведения реакции требовались 3—4-кратный избыток гидрида лития и повышенная температура.

В указанном ряду гидридсиланов неизвестны соединения с непредельными радикалами, а также с радикалами, содержащими галоген; для их синтеза, казалось, можно было бы использовать как $LiAlH_4$, так и LiH. Однако при использовании $LiAlH_4$ нам пришлось бы в известной степени считаться с возможностью полимеризации и изомеризации получаемых веществ под влиянием значительных количеств AlX_3, образующегося в процессе реакции (1). Триметилаллилсилан, например, энергично полимеризуется в присутствии $AlCl_3$ в мягких условиях [3], а α-хлорметилтриметилтриметилсилан легко перегруппировывается в этилдиметилхлорсилан [4]. Поэтому, во избежание этих возможных и нежелательных реакций, все восстановления были проведены нами гидридом лития, который, к тому же, является значительно более доступным, чем $LiAlH_4$. Целесообразность широкого применения гидрида лития была недавно показана Петровым и одним из нас [5] в синтезе кремневых аналогов пропана, бутана, пентана и циклогексана.

Продолжая исследования в этом направлении, мы обнаружили, что гидрид лития восстанавливает $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ до $(C_2H_5)_2SiH_2$. Этот первый факт, указывающий на способность этоксигрупп у кремния замещаться на водород, важен также и потому, что при использовании $LiAlH_4$ при реакции его с алкоксисиланами не будет выделяться AlX_3, вредное влияние которого мы обсуждали выше. Восстановление аллилтрихлорсилана гидридом лития привело к относительно невысокому выходу аллилсилана (37%). Таким же образом был получен с выходом в 37% диаллилсилан. Полученные соединения — вполне стабильные жидкости с запахом, характерным для всего ряда аллилсиланов [6]. Диаллилсилан количественно присоединяет родан по двойным связям без каких-либо побочных реакций*. Этот факт важен тем, что количественное определение непредельно-

* Присоединение родана было любезно проведено А. А. Бугорковой, разработавшей этот метод и определившей родановые числа более 25 алкенилсиланов.

сти аллилсиланов методом бромных чисел дает неопределенные результаты, так как бром вызывает β-распад и взаимодействует со связью Si—H.

Аллилсилан медленно присоединяет хлористый водород. Попытка перегнать образовавшийся при этом хлорид привела к распаду его при ~80°*

$$H_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCl \rightarrow H_3SiCl + CH_2 = CHCH_3. \qquad (2)$$

В вакууме β-хлорпропилсилан перегоняется без разложения. При действии на него гриньяровых реагентов — аллилмагнийбромида и этилмагнийбромида — проходит заметная реакция. Однако, если с аллилмагнийбромидом заметных признаков β-распада не наблюдается (отсутствие выделения газов), то с этилмагнийбромидом идет β-распад, о чем свидетельствует энергичное выделение газов

$$H_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCl + C_2H_5MgBr \rightarrow H_3SiC_2H_5 + CH_2 = CHCH_3 + MgClBr. \qquad (3)$$

Как в первом, так и во втором случае выделить какие-либо индивидуальные продукты конденсации по изученной нами ранее схеме взаимодействия β-галогенидов с RMgX [6, 8, 9] не удалось, хотя и образовывалось значительное количество высококипящих продуктов (100—160°). Термическая нестойкость и β-распад указанного хлорида под действием гриньяровых реактивов служит доказательством того, что он является β-хлоридом, т. е. HCl присоединяется к аллилсилану (так же, как и к другим аллилсиланам) [3, 6, 8, 9, 10] по правилу Марковникова.

Имея β-хлорид указанной структуры, для сравнения свойств было интересно получить какой-либо α-хлорид. С этой целью Cl_3SiCH_2Cl был восстановлен гидридом лития. Реакция прошла таким образом, что на водород заместились только атомы хлора, стоящие у кремния; атом хлора, связанный с углеродом, затронут не был. Полученный α-хлорид в отличие от β-хлорида является стабильной жидкостью, не разлагающейся при перегонке и хранении. Оба хлорида обладают приятным запахом, указывающим на отсутствие хлора у атома кремния. Из физических свойств полученных кремнеуглеводородов представляют интерес температуры плавления и молекулярные рефракции.

Из работы Петрова и Чернышева [11] видно, что температура плавления тетразамещенных силанов лежит ниже температуры плавления структуроподобных тетраалкилметанов. Интересно было определить температуру плавления неразветвленных силанов и выяснить влияние наличия двойных связей и положения атома кремния в цепи. Для этого, а также для сравнения других физических свойств описанным выше способом [5] были просинтезированы гексилсилан и дипропилсилан. Температура плавления диаллилсилана, дипропилсилана и гексилсилана по сравнению с температурой плавления н.гептана представлена в табл. 1**.

Из табл. 1 видно, что введение в углеродные цепи силанов кратных связей (например при переходе от дипропилсилана к диаллилсилану) почти не отражается на температуре плавления. Передвижение же атома кремния от периферии (гексилсилан) к центру (дипропилсилан) влечет за собой значительное понижение температуры плавления. Кроме того, указанные кремневые аналоги гептана застывают ниже н.гептана.

---

* Весьма вероятно, что эта реакция сможет служить удобным путем получения трудно доступных [7] галогенсиланов типа H_3SiX.

** Определение температур плавления было произведено В. А. Вольновой методом снятия кривых кристаллизации и плавления. Пользуемся случаем выразить ей свою искреннюю благодарность.

Таблица 1

Наименование вещества	Формула	Т. пл. в °С
Диаллилсилан	$CH_2=CHCH_2SiH_2CH_2CH=CH_2$	—115
Дипропилсилан	$CH_3CH_2CH_2SiH_2CH_2CH_2CH_3$	—113
Гексилсилан	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SiH_3$	— 98
н. Гептан	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	— 90,6

Сравнение вычисленной [12] и найденной молекулярных рефракций для аллилсилана и диаллилсилана показывает вполне определенное расхождение, наблюдавшееся и ранее для ряда замещенных аллилсиланов [6, 8, 9]. Это расхождение объясняется тем, что величина рефракции связи Si —C в литературе [12] для всех алкилов принимается равной 2,50 мл/мол, хотя она хорошо подходит лишь для метила. На основе экспериментальных данных для многих аллилзамещенных силанов мы определили величину рефракции связи Si—C (когда C принадлежит аллилу), равной 2,68 мл/мол.

Анализ данных для серии соединений типа триэтилалкилсиланов [13] показывает, что и для этильного радикала величина связи Si — C несколько расходится с указанной выше и, очевидно, должна быть принята равной 2,38 мл/мол. Если учесть эти поправки, то, как показывает табл. 2, расхождение между вычисленной и найденной рефракциями для большинства кремнеуглеводородов, содержащих этильные и аллильные радикалы, почти исчезает.

Таблица 2

Формула соединения	MR					Литературная ссылка
	найдено	вычислено [12]	Δ	вычислено нами	Δ	
$(C_2H_5)_4Si$	48,34	48,8	—0,46	48,32	+0,02	[13]
$(C_2H_5)_2SiH_2$	30,63	30,80	—0,17	30,56	+0,07	Наст. работа
$(C_2H_5)_3SiC_3H_5$	52,72	52,96	—0,24	52,78	—0,06	[8]
$C_6H_5(CH_3)_2SiC_3H_5$	59,07	58,89	+0,18	59,07	0,00	[6]
$(CH_3)_3SiC_3H_5$	39,20	39,07	+0,13	39,25	—0,05	[3]
$H_3SiC_3H_5$	26,15	25,96	+0,19	26,14	+0,01	Наст. работа
$(CH_3)_2Si(C_3H_5)_2$	48,20	47,86	+0,34	48,22	—0,02	[9]
$H_2Si(C_3H_5)_2$	39,48	39,12	+0,36	39,48	0,00	Наст. работа
$CH_3Si(C_3H_5)_3$	57,20	56,65	+0,55	57,19	+0,01	[9]
$C_6H_5Si(C_3H_5)_3$	76,90	76,47	+0,43	77,01	—0,11	[6]
$Si(C_3H_5)_4$	66,16	65,44	+0,72	66,16	0,00	[14]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрид лития

Гидрид лития получался из лития и водорода при 690—700° на установке, позволившей получать ~ 150 г гидрида лития в день. Эта установка в принципе подобна уже описанной Альбертом и Маэ [15], однако отличалась от нее большей простотой изготовления и эксплуатации. Отличия сводятся к следующему: а) газовый нагрев заменен электрическим. Поддержание температуры реакции с точностью ± 10° осуществлялось при помощи электронного регулятора; б) реактор значительно упрощен: устранены водяное охлаждение фланцев реактора и защитный кожух. Резиновая прокладка заменена медной. Для охлаждения болтов головки реактора водой последние были сделаны полыми; в) вместо двух стаканов, вставляющихся в реактор, применен один; г) для более быстрого охлаждения

реактора после окончания опыта электрическая печь сделана из двух изолированных раскрывающихся половин, укрепленных на шарнирах.

Выход LiH количественный. Всего было получено около 1 кг гидрида лития. Гидрид лития тщательно измельчался в стальной шаровой мельнице, заполненной стальными шарами. Вначале он просеивался на сите в 200 ниток на дюйм, а затем оказалось, что он может с успехом употребляться для реакции без какого-либо просеивания, так как измельчение его в шаровой мельнице является достаточно тонким.

Бутиловый и изоамиловый эфиры

Эфиры получались обычным образом из спиртов, сушились над $CaCl_2$, металлических Na и перегонялись над небольшим количеством LiH на колонке в 20 теоретических тарелок.

Аллилтрихлорсилан $CH_2{=}CHCH_2SiCl_3$

Аллилтрихлорсилан синтезировался двумя путями.

1. Прямой синтез [16]. Пропускание хлористого аллила, разбавленного азотом над Si + Cu-сплавом, проводилось при 290—300°. Реакционная трубка быстро забивается продуктами полимеризации. Из 800 г сырой смеси выделено 35 г аллилдихлорсилана с т. кип. 96,0—98,0° и 48 г аллилтрихлорсилана с т. кип. 115,5—117,0°. Кроме того, всегда выделялись $HSiCl_3$, C_3H_5Cl, $SiCl_4$ и более высококипящие продукты.

2. Магнийорганический синтез. К 97 г (4 мол.) магния в 1,5 л эфира, помещенных в двухлитровую колбу, добавлялось несколько миллилитров бромистого аллила. После начала реакции при работающей мешалке в течение 11 час. добавлялась смесь, состоящая из 500 г $SiCl_4$ (3 мол.) и 242 г бромистого аллила (2 мол.). Скорость прибавления при этом составляла примерно 100 капель в минуту. После 4 час. кипячения содержимое колбы отфильтровывалось от осадка и разгонялось. Получено 130 г аллилтрихлорсилана с т. кип. 116—118° (737 мм); n_D^{18} 1,4455; выход 37,4%. Кроме того, получен диаллилдихлорсилан в количестве 20 г с т. кип. 165—170°.

Использование описанной методики значительно удобнее прямого синтеза [16] и методики, применяющей предварительное приготовление аллилмагнийбромида [17].

Аллилсилан $CH_2{=}CHCH_2SiH_3$

В куб небольшой ректификационной колонки было загружено 110 г аллилтрихлорсилана, 45 г гидрида лития и 150 мл изоамилового эфира. Аллилсилан отбирался периодически и собирался в ловушке. После двухдневного кипячения реакционной смеси было получено 16,5 г аллилсилана с т. кип. 17,0—20,0°; выход 37%. После разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок аллилсилан имел следующие константы: т. кип. 16,9° (736,3 мм); d_4^4 0,6764; n_D^4 1,4050; найдено *MR* 26,15; вычислено *MR* 26,14.

Диаллилсилан $(CH_2{=}CHCH_2)_2SiH_2$

В аналогичных условиях из 33 г диаллилдихлорсилана и 10 г гидрида лития в 50 мл изоамилового эфира было получено 7,5 г диаллилсилана, который после двух разгонок на колонке в 35 теоретических тарелок имел следующие константы: т. кип. 103,7° (740,3 мм); d_4^{20} 0,7533; n_D^{20} 1.4420; найдено *MR* 39,48, вычислено *MR* 39,48.

Найдено %: C 63,78; 63,86; H 10,67; Si 25,36; 25,17
$C_6H_{12}Si$. Вычислено %: C 64,21; H 10,78; Si 25,01

Выход диаллилсилана 37%.

β-Хлорпропилсилан $H_3SiCH_2CHCl(CH_3)$

Через 15 г аллилсилана (0,2 мол), помещенных в дрексель и охлажденных до —79°, пропускался HCl до достижения прироста веса в 10 г. После этого дрексель оставлялся на ночь в дьюаре с охладительной смесью. Продукт реакции после вакуумирования (для удаления HCl) является практически чистым β-хлоридом (n_D^{20} 1,4305); его получено 18 г. При разгонке под вакуумом он не дал каких-либо других фракций и имел следующие константы: т. кип. 30,5° (140 мм); n_D^{20} 1,4305; d_4^{20} 0,8983; найдено *MR* 31,27; вычислено *MR* 31,27.

Дипропилсилан $(C_3H_7)_2SiH_2$

35 г полученного из $SiCl_4$ и C_3H_7MgBr дипропилдихлорсилана (т. кип. 173—175°), 15 г гидрида лития и 45 мл сухого изоамилового эфира загружались в куб небольшой ректификационной колонки и нагревались до кипения реакционной смеси. Продукт реакции отбирался непрерывно. Было отобрано 20 мл смеси дипропилсилана и изоамилового эфира, которые подвергались разгонке на колонке в 20 теоретических тарелок при 758 мм над гидридом лития. Были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 32—110,4°; 2,4 мл; n_D^{20} 1,4009;

Фр. II, т. кип. 110,4—111,0°; 5,9 мл; n_D^{20} 1,4110; d_4^{20} 0,7183

Фр. III, т. кип. 110—149,0°; 1,8 мм; n_D^{20} 1,4105

Найдено: *MR* 40,18
Вычислено: *MR* 40,06

Эти константы хорошо совпадают с литературными данными: т. кип. 111°; d_4^{20} 0,7194; n_D^{20} 1,4112 [1].

Найдено %: C 62,03; 61,91; H 14,19; 14,03; Si 24,44; 24,14
$C_6H_{16}Si$. Вычислено %: C 61,99; H 13,87; Si 24,14

Выход дипропилсилана 37% (из кривой разгонки).

Гексилсилан $C_6H_{13}SiH_3$

Необходимый для восстановления гексилтрихлорсилан $C_6H_{13}SiCl_3$ был получен двумя путями: а) из $C_6H_{13}MgBr$ и $SiCl_4$ в количестве 378 г с т. кип. 189—192°. Литературные данные: т. кип. 127° (98 мм) [3]. Выход 64%; б) из гексена-1 (т. кип. 62,5—64°) и силикохлороформа (т. кип. 31—32°) в присутствии перекиси бензоила. В одном из опытов было взято 4,2 г гексена-1, 15 г $HSiCl_3$ и 0,9 г свежеперекристаллизованной перекиси. Реакция проводилась при 100° в стеклянной пробирке, помещенной в автоклав на 50 см³, в течение нескольких дней. Было получено 7 г гексилтрихлорсилана с т. кип. 188—191°. Выход 64% на гексен-1.

Для получения гексилсилана было взято 35 г гексилтрихлорсилана, 17 г LiH и 50 мл изоамилового эфира. Отобрано 20 мл смеси гексилсилана и изоамилового эфира. После разгонки на колонке в 20 теоретических тарелок при 751 мм получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 111,5—114,0°; 2,2 мл; n_D^{20} 1,4109

Фр. II, т. кип. 114,0—114,5°; 10,0 мл; n_D^{20} 1,4129; d_4^{20} 0,7182

Фр. III, т. кип. 114,5—148,0°; 4,2 мл; n_D^{20} 1,4122

Найдено: MR 40,35
Вычислено: MR 40,32

Найдено %: C 62,00; 61,74; H 14,00; 13,70; Si 24,05; 24,32
$C_6H_{16}Si$. Вычислено %: C 61,99: H 13,87; Si 24,14

Выход гексилсилана — 65% (из кривой разгонки).

α-Хлорметилсилан H_3SiCH_2Cl

H_3SiCH_2Cl был получен из 46 г Cl_3SiCH_2Cl, 24 г гидрида лития в 95 мл изоамилового эфира. Сырой продукт реакции собирался в ловушке.

После разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок над LiH получено 3,4 мл H_3SiCH_2Cl со следующими константами: т. кип. 30,5° (739 мм); d_4^{20} 0,9286; n_D^{20} 1,4157; найдено MR 21,76; вычислено MR 22,01.

Найдено %: Cl 43,66; 43,36
Вычислено %: Cl 44,01

Диэтилсилан-$(C_2H_5)_2SiH_2$

Для реакции взято 41 г $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, 13 г LiH и 50 мл изоамилового эфира. Отбиралась вначале фракция с т. кип. 54—56° и затем небольшое количество растворителя. После разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок получено 7,7 мл диэтилсилана с т. кип. 55,3° (757, 5 мм); d_4^{20} 0,6849; n_D^{20} 1,3915. Литературные данные: т. кип. 56° (741 мм); d_4^{20} 0,6843; n_D^{20} 1,3921 [18]. Выход 25%.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что восстановление гидридом лития с успехом может быть перенесено с алкилгалогенсиланов и на другие классы кремнеорганических соединений (алкенилгалогенсиланы, алкилэтоксисиланы, галогеналкилгалогенсиланы), причем в последнем случае восстановление проходит селективно, без восстановления галогена алкильной цепи.

2. Установлена способность диаллилсилана роданироваться с выходом, близким к расчетному, и способность аллилсилана присоединять HCl по правилу Марковникова.

3. Получены некоторые данные, характеризующие зависимость температуры застывания силанов от их строения, а также показано, что величина рефракции связи Si — C определяется радикалом, в который входит углерод, связанный с кремнием. Для аллила, связанного, кремнием, в частности, эта величина должна быть принята равной 2,68 мл/мол.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc, 69, 2692 (1947).
2. C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1950, 3077.
3. L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70 2872 (1948).
4. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Gold, J. Am. Chem. Soc. 69, 1976 (1947).
5. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, ДАН 90, 387 (1953).
6. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 4, 635.
7. E. R. Van Artsdalen, G. J. Gavis, J. Am. Chem. Soc. 74, 3196 (1952).
8. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН 75, 707 (1950).
9. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН 80, 761 (1951).

10. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Усп. хим. **22**, № 4, 377 (1953).
11. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, ДАН **86**, 737 (1952).
12. E. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).
13. F. C. Whitmore, L. H. Sommer и др., J. Am. Chem. Soc. **68**, 475 (1946).
14. E. L. Kropa, Ам. пат. 2388161; C. A. **40**, 592 (1946).
15. Ph. Albert, J. Mahé, Bull. 1165 (1950).
16. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1813 (1945).
17. R. E. Scott, K. C. Friesch, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2599 (1951).
18. F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 69, 2108 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 3

А. Д. ПЕТРОВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, В. И. БОЙКОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА α- И γ-МЕТИЛАЛЛИЛСИЛАНОВ

Непредельные углеводороды, являющиеся удобным сырьем для синтеза разнообразных производных и материалом для получения полимеров, привлекают к себе все большее внимание. Описаны синтез и свойства винил- и аллилсиланов [1], β-метилаллилсиланов и некоторых других непредельных силанов [2]. Синтез α- и γ-метилаллилсиланов по схеме Гриньяра — Вюрца и при использовании кротилгалогенидов связан с необходимостью исследования аллильной перегруппировки последних

$$CH_2=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-X \rightleftarrows CH_3-CH=CH-CH_2\cdot X,$$

о которой заранее нельзя было сказать, будет ли она полностью повторять закономерности, найденные в синтезе углеводородов [3]. Важнейшей из этих закономерностей является протекание реакции по схеме

$$[C_4H_7]MgX + R_1\cdot X \rightarrow CH_2=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot R_1 \quad (1$$

т. е. главным образом в сторону образования вторичных форм, когда способный к перегруппировке галогенид применяется в виде $R\cdot MgX$, и наоборот, протекание реакции в основном в сторону образования первичных форм, когда способный к перегруппировке галогенид используется в виде $R\cdot X$, т. е. по схеме

$$[C_4H_7]\cdot X + R_1\cdot MgX \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2\cdot R_1. \quad (2$$

В соответствии с этим нами были проведены, с одной стороны, реакции $[C_4H_7]MgBr$ с $(C_2H_5)_3SiCl$, CH_3SiHCl_2 и $SiCl_4$ и, с другой — реакция $(CH_3)_3SiCH_2MgCl$ с $[C_4H_7]Br$. Оказалось, что и во всех этих случаях имеют место те же закономерности. При констатации этих основных направлений реакции большие услуги оказало применение спектров комбинационного рассеяния света.

Так как смесь α- и γ-метилаллилсиланов после реакции $[C_4H_7]MgBr$ с $(C_2H_5)_3SiCl$ не удалось разогнать на колонке ввиду очень близких температур кипения этих кремнеуглеводородов, то о составе этой смеси мы решили составить представление на основании изучения спектров комбинационного рассеяния света. Сравнение спектра продуктов гидрирования этой смеси со спектром заведомого триэтил-н.бутилсилана показало, что количество последнего в ней не превышает 10%, т. е. в данном случае реакция идет главным образом по схеме (1).

Непредельный кремнеуглеводород, образовавшийся при реакции $(CH_3)_3SiCH_2MgCl$ с $[C_4H_7]Br$, содержит в спектре частоту 1669 $см^{-1}$ и лишь следы частот 3000 $см^{-1}$ и 3078 $см^{-1}$, характерных для двойной связи на

конце цепи. Все это говорят о том, что здесь основным продуктом реакции, очевидно, является $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$, т. е. реакция протекает уже в соответствии со схемой (2).

При взаимодействии кротилмагнийбромидов с $SiCl_4$ и с CH_3SiHCl_2 также получились продукты с резким преобладанием α-метилаллилхлорсиланов. Для определения соотношения между α- и γ-метилаллилхлорсиланами оказалось целесообразным восстановление галоидов при помощи гидрида лития, так как при этом образуются изомеры с бо́льшим различием температур кипения. Это восстановление позволило, кроме того, синтезировать кремневые аналоги: 3-метилбутена-1, пентена-2, 3-метилпентена-1, в которых по одному атому углерода заменено на кремний.

Из химических свойств этих нового типа алкенилсиланов (с атомом водорода у кремния) установлена их способность роданироваться с небольшим превышением родановых чисел над рассчетными в случае разведенных растворов. Физические свойства этих непредельных кремнеуглеводородов в сопоставлении со свойствами соответственных олефинов представлены в таблице.

Таблица

Физические свойства олефинов и их кремневых аналогов

Соединение	Т. кип. в °С (*p* в мм рт.ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
$H_3C-CH(CH_3)-CH=CH_2$ 3-Метилбутен-1	20,1	0,6340	1,3677
$H_3Si-CH(CH_3)-CH=CH_2$ α-Метилаллилсилан	43 (750)	0,6846	1,4050
$H_3C-CH_2-CH=CH-CH_3$ Пентен-2	36,5	0,6504	1,3793
$H_3Si-CH_2-CH=CH-CH_3$ γ-Метилаллилсилан	56,0—57,5	0,7042	1,4178
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH=CH_2$ 3-Метилпентен-1	54	0,6700	1,3835
$CH_3-SiH_2-CH(CH_3)-CH=CH_2$ Метил-α-метилаллилсилан	70—71 (749)	0,7165	1,4162

Нами были получены и охарактеризованы, помимо указанных в таблице, вещества: 1) триэтил-α-метилаллилсилан $(C_2H_5)_3Si-CH(CH_3)-CH=CH_2$; 2) трихлор-α-метилаллилсилан $Cl_3Si-CH(CH_3)-CH=CH_2$; 3) триметил-γ-пентенилсилан $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$; 4) триэтил-вторично-бутилсилан $(C_2H_5)_3Si-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$. Кремнеуглеводороды, пред-

ставленные в таблице, были получены восстановлением соответственных галоидсиланов LiH; кремнеуглеводород (4) — восстановлением кремнеуглеводорода (1) водородом над Ni-Ренея.

Следует отметить, что в то время как $(C_2H_5)_3SiCl$ конденсировался с Mg-галогенидом аллильного типа, образуя кремнеуглеводород (1) с выходом в 35%, конденсация в этих же условиях указанного хлорида с Mg-бром-вторично-бутилом совершенно не прошла. $(CH_3)_3Si-CH_2Cl$ был получен хлорированием CH_3SiCl_3 в Cl_3SiCH_2Cl и взаимодействием последнего с CH_3MgJ. Найдено, что, наряду с $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ (выход 50,0%), при этом в значительном количестве (выход 25,6%) образуется также и $(CH_3)_3SiCH_2J$. Образование α-иодида, вероятно, объясняется реакцией:

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + MgClJ \rightarrow MgCl_2 + (CH_3)_3SiCH_2J.$$

Интересно также отметить, что смесь α- и γ-метилаллилхлорсиланов, получавшаяся по реакции

$$2BrMg[C_4H_7] + 2SiCl_4 \rightarrow Cl_3Si-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH=CH_2 + Cl_3Si-CH_2-CH=CH-CH_3$$

в результате нагревания (при разгонке) сравнительно легко полимеризовалась, возможно, частично, за счет примеси диметаллилсилана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

C_4H_7Br. 336 г дивинила и 155 г ледяной уксусной кислоты насыщались при —10° HBr. После насыщения продукт отмывался от кислоты, сушился и фракционировался. Фракции с т. кип. 85—102° получилось 563 г.

$(C_2H_5)_3SiC_4H_7$. К 14 Mg в 0,6 л эфира добавлено для начала реакции 10 г C_4H_7Br. После начала реакции в течение 3,5 час. добавлялась смесь из 62 г $(C_2H_5)_3SiCl$ и 40 г C_4H_7Br. Эфир был отогнан и содержимое колбы нагревалось в течение 6 час. на кипящей водяной бане. После разложения водой и разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок выделено 22 г $(C_2H_5)_3SiC_4H_7$ с т. кип. 185—188° (750 мм). Выход 35%; d_4^{20} 0,7990; n_D^{20} 1,4504; найдено MR 57,33; вычислено MR 57,59.

$(C_2H_5)_3SiC_4H_9$. В целях определения строения 17,8 г $(C_2H_5)_3SiC_4H_7$ были подвергнуты гидрированию в автоклаве емкостью в 150 мл над Ni-Ренея при температуре 180° и начальном давлении H_2 в 80 атм. Гидрюр, выделенный на колонке (в 35 теоретических тарелок), имел т. кип. 190,5—191,5° (748,3 мм); d_4^{20} 0,7848; n_D^{20} 1,4383; найдено MR 57,68; вычислено MR 58,06.

Найдено %: С 70,49; Н 14,15; Si 15,55
$(C_2H_5)_3SiC_4H_9$. Вычислено %: С 69,68; Н 14,04; Si 16,28

Для снятия спектра комбинационного рассеяния света повторялся синтез $(C_2H_5)_3Si(n\text{-}C_4H_9)$, для которого в литературе [4] указываются свойства: т. кип. 192°; d_4^{20} 0,7786; n_D^{20} 1,4348. Наш препарат имел т. кип. 190,5° (741,1 мм); d_4^{20} 0,7797; n_D^{20} 1,4350.

Попытка получить в тех же условиях (т. е. конденсацией $(C_2H_5)_3SiCl$ с вторичным бутилмагнийбромидом нагреванием в течение 6 час. при 80°) еще не синтезированный триэтил-вторично-бутилсилан успехом не увенчалась.

Были сняты спектры комбинационного рассеяния света * как с гидрюра $(C_2H_5)_3SiC_4H_7$, так и с $(C_2H_5)_3Si$ (н.C_4H_9).

1. н. Бутилтриэтилсилан

см$^{-1}$: 149 (3), 261 (4ш), 303 (3), 333 (1), 515 (2), 550 (3), 569 (8), 638 (4ш) 724 (4ш), 752 (4ш), 849 (4), 882 (6), 974 (5ш), 1013 (4ш), 1051 (4), 1079 (3), 1191 (4), 1236 (5ш), 1292 (1), 1304 (3), 1345 (1), 1385 (3), 1418 (5), 1448 (3), 1467 (8).

---

* Спектры любезно сняты Ю. П. Егоровым.

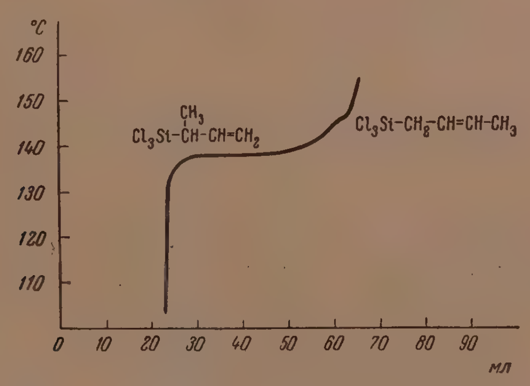
2. Смесь гидрюров

$см^{-1}$: 150 (3), 262 (3), 297 (3), 521 (2), 548 (2), 568 (8), 638 (3), 722 (2ш), 850 (4), 880 (4), 910 (1), 973 (6), 1012 (4ш), 1021 (2), 1050 (1), 1054 (1ш), 1188 (2ш), 1214 (1), 1236 (5), 1312 (2), 1382 (3), 1419 (4), 1452 (2), 1467 (7).

Спектр н. бутилтриэтилсилана содержит характерные частоты: 1) для нормальной цепи в бутиле: 1051 (4), 1079 (3), 1345 (1), 1448 (3); 2) для радикала этила у Si: 974 (5ш), 1013 (4), 1236 (5ш), 1467 (8), что было отмечено ранее [5]. Спектр же смеси содержит лишь частоты, характерные для этильного радикала: 973 (6), 1012 (4ш), 1236 (5) и 1467 (7), частоты же нормальной цепи имеют или очень слабые линии или отсутствуют вообще. Вместо них появляются линии 1021 (2), 1094 (1ш), 1188 (2ш) и 1452 (2), которые могут принадлежать лишь разветвленному бутильному радикалу у кремния.

На основании вышеизложенного следует, что «смесь» содержит, в основном, вторично-бутил-триэтилсилан и лишь в малом количестве (до 10%) н. бутилтриэтилсилан.

$Cl_3SiC_4H_7$. К 72 г Mg в 1,5 л эфира со скоростью 95—100 капель в минуту добавлена смесь 500 г $SiCl_4$ и 200 г C_4H_7Br. После отгонки эфира смесь нагревалась 5 час. на водяной бане. Продукт реакции был отфильтрован от осадка, остаток эфира и избыток $SiCl_4$ отогнаны. Так как продукт реакции сильно загустел, что свидетельствовало о начавшейся его полимеризации, то мономер был отогнан в вакууме (70 мм). Отогналась фракция с т. кип. 57—102° в количестве 79 г. Остаток — густой полимер. Разгонкой этой фракции на колонке (фиг. 1) был отобран в количестве 47,8 г основной продукт с т. кип. 137—138° (757,5 мм); d_4^{20} 1,2013; n_D^{20} 1,4524; найдено MR 42,60; вычислено для $Cl_3SiC_4H_7$ MR 42,59.



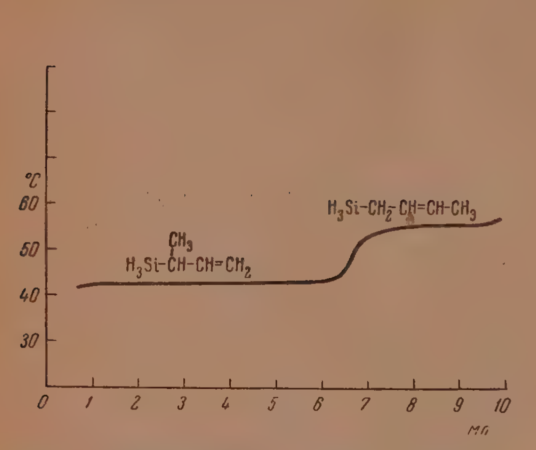
Фиг. 1. Кривая разгонки смеси α- и γ-метилаллилтрихлорсиланов

$H_3SiCH(CH_3)CH{=}CH_2$ и $H_3SiCH_2CH{=}CH_2CH_3$. К 18,2 г LiH в 70 мл изоамилового эфира прибавлено 47,8 г $Cl_3SiC_4H_7$. Восстановление проводилось в кубе небольшой ректификационной колонки в ранее описанных условиях [6]. В приемнике, помещенном в смесь ацетона с сухим льдом, собралось 11,3 г $H_3SiC_4H_7$, которые были разогнаны на колонке в 35 теоретических тарелок (фиг. 2).

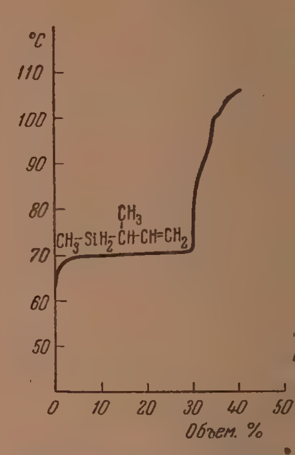
Фракция I, т. кип. 43° (750 мм) $H_3Si—CH(CH_3)—CH{=}CH_2$;

d_4^{20} 0,6846; n_D^{20} 1,4050; найдено *MR* 30,85; вычислено для $H_3SiC_4H_7$ *MR* 30,79.

Фракция II, т. кип. 56,0—57,5° (752 мм) $H_3Si-CH_2-CH=CH-CH_3$ d_4^{20} 0,7042; n_D^{20} 1,4178; найдено *MR* 30,83; вычислено *MR* 30,79.



Фиг. 2. Кривая разгонки смеси α- и γ-метилаллилсиланов



Фиг. 3. Кривая разгонки метил-α-метилаллилсилана

$CH_3SiH\cdot(Cl)(CH_4)_7$ и $CH_3SiH_2-\underset{\displaystyle CH}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2$. Гриньяров реагент, полученный из 40 г Mg и 135 г C_4H_7Br в 0,5 л эфира, добавлен к 206 г CH_3SiHCl_2 растворенным в 0,3 л эфира. Реакция была завершена нагреванием на водяной бане до 50°. Продукт реакции отфильтрован от осадка, после отгонки эфира его получилось 118 г. Была выделена фракция хлорида с т. кип. 105,8—108,8°; d_4^{20} 0,8025, $n_D^{20,8}$ 1,4259, содержавшая значительное количество примесей.

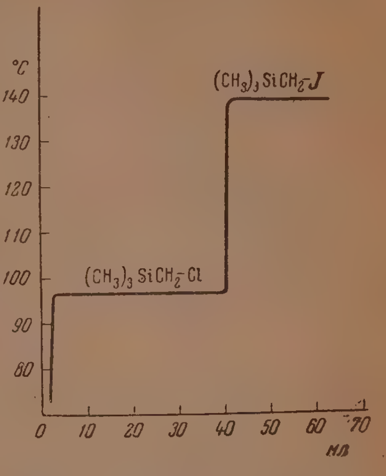
47,5 г широкой фракции продуктов реакции были восстановлены 15 г LiH в среде изоамилового эфира. Из продуктов восстановления разгонкой (фиг. 3) была выделена лишь одна фракция с т. кип. 70,0—71,0° (749 мм); d_4^{20} 0,7165; n_D^{20} 1,4162; найдено *MR* 35,11; вычислено для $CH_3-SiH_2C_4H_7$ *MR* 34,96.

Cl_3SiCH_2Cl, $(CH_3)_3SiCH_2Cl$, $(CH_3)_3SiCH_2J$. В колбу с термометром и обратным холодильником, соединенным с колбой кварцевой трубкой с фарфоровой насадкой, был загружен Cl_3SiCH_3. По достижении последним температуры кипения была включена ртутная лампа и в зону реакции над насадкой подан хлор. В течение всей реакции шло выделение HCl. По достижении продуктом т. кип. 110° хлорирование было прекращено. Продукты разгонялись на колонке. Всего хлорировалось 532 г CH_3SiCl_3. Выделено 227 г $Cl_3SiCH_2\cdot Cl$, 60 г не вступившего в реакцию CH_3SiCl_3, остаток 208 г. Выход Cl_3SiCH_2Cl 39% на вступивший в реакцию CH_3SiCl_3.

К 48,3 г Mg в 0,6 л эфира прибавлено 299,5 г. CH_3J. К гриньярову реагенту было затем прилито 96 г Cl_3SiCH_2Cl. Содержимое колбы нагревалось на кипящей водяной бане в течение 7 час. По отгонке эфира 73 г продуктов реакции были разогнаны на колонке в 35 теоретических тарелок (фиг. 4). Получено:

Фракция I, т. кип. 97,0° (752 мм); $(CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot Cl$ 32 г; n_D^{20} 1,4172. По литературным данным [7] этот хлорид имеет т. кип. 97,1°; n_D^{20} 1,4180.

Фракция II, т. кип. 139,5° $(CH_3)_3SiCH_2J$, 28,5 г; n_D^{20} 1,4895. По литературным данным [7] этот иодид имеет т. кип. 139,5° и n_D^{20} 1,4917.



Фиг. 4. Кривая разгонки смеси хлор- и иодметилтриметилсиланов

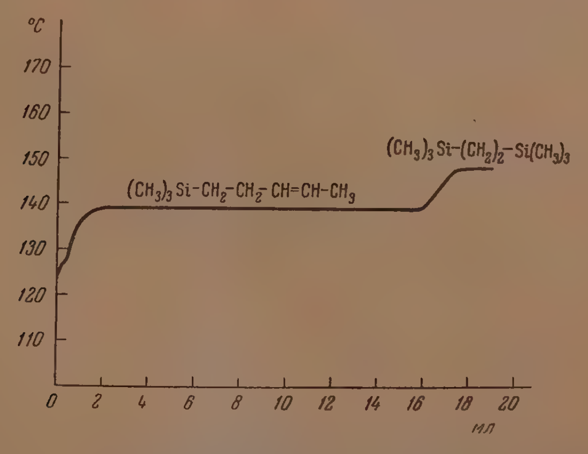
$(CH_3)_3Si—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_3$. К $(CH_3)_3SiCH_2MgCl$, приготовленному из 32 г $(CH_3)_3Si\ CH_2\ Cl$ и 6,5 г Mg в 100 мл эфира, при перемешивании, по каплям, прилито 36 г C_4H_7Br.

Реакция протекала медленно (слабое разогревание реакционной колбы). При нагревании на водяной бане реакция пошла очень бурно и часть продукта была потеряна. Оставшиеся 21,5 г разогнаны на колонке в 35 теоретических тарелок (фиг. 5). Было выделено два вещества.

Фракция I, кремнеуглеводород с т. кип. 139,8° (756,5 мм); d_4^{20} 0,7466; n_D^{20} 1,4235; найдено *MR* 48,58; вычислено для $(CH_3)_3SiCH_2C_4H_7$ *MR* 48,35.

Найдено %: C 67,57; H 12,80; Si 19,56
$(CH_3)_3SiCH_2C_4H_7$. Вычислено %: C 67,53; H 12,75; Si 19,72

В спектре комбинационного рассеяния света вещества с т. кип. 139,8° были найдены частота 1669 (8) и лишь следы частот 1642 (2), 3000 (2),



Фиг. 5. Кривая разгонки смеси продуктов реакции $(CH_3)_3SiCH_2MgCl$ с $[C_4H_7]Br$

3078 (1) и др. На основании ранее проведенного Егоровым исследования [2,5] частоты 1642 (2), 3000 (2) и 3078 (1) отвечают форме II, причем по степени их интенсивности содержание этой формы не превышает 5%. Частоты 1669 (8) $см^{-1}$ отвечают форме I, которая во фракции резко пре-

обладает и содержание которой должно быть оценено примерно в 95%.

$$\underset{(I)}{(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3}; \quad \underset{(II)}{(CH_3)_3SiCH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CH_2}$$

Фракция II, т. кип. 150° $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3$; d_4^{20} 0,7566; n_D^{20} 1,4200; найдено MR 58,33; вычислено для $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ MR 58,43. По литературным данным [8], этот кремнеуглеводород имеет т. кип. 150—151°; d_4^{20} 0,7536; n_D^{20} 1,4204.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в синтезе алкенилсиланов, по схеме Гриньяра — Вюрца, из кротилбромидов последние претерпевают того же характера аллильные перегруппировки, как и в синтезе углеводородов, т. е. при конденсации $R \cdot MgX$ (где R — кротил) с R_1X, где $R_1 = \equiv Si-X$ образуются α-метилаллилсиланы $\equiv Si-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C=C$. При конденсации $R \cdot X$ с R_1 MgX (где $R_1 = \equiv Si-CH_2MgX$) образуется γ-пентенилсилан — $\equiv Si-C-C-C=C-C$.

2. Синтезированы кремневые аналоги олефинов: α-метилаллилсилан, γ-метилаллилсилан, метил-α-метилаллилсилан, α-метилаллилтрихлорсилан, α-метилаллилтриэтилсилан, γ-пентенилтриметилсилан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17. VII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Усп. хим. 4, (1953).
2. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 6, 1128.
3. W. Joung, J. Roberts, H. Wax, J. Am. Chem. Soc. 67, 841 (1945).
4. F. Whitmore и др., J. Am. Chem. Soc. 68, 475 (1946).
5. Ю. П. Егоров и П. А. Бажулин, ДАН 88, № 4, 647 (1953).
6. А. Д. Петров и В. А. Пономаренко, ДАН 90, 387 (1953).
7. F. Whitmore, L. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 68, 481 (1946).
8. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, А. А. Щербакова, ДАН 86, № 3, 889 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, К. Г. РУДНЕВА, А. С. СУЛТАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ СКЕЛЕТНОГО ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ

Железный катализатор, полученный восстановлением окиси железа при 400—500°, мало активен в реакциях гидрирования [1]. Гидрирование ацетилена в присутствии этого катализатора начинается при 180°, приводит к образованию смеси углеводородов и сопровождается отложением углистой пленки на катализаторе.

Первая попытка приготовить более активный железный катализатор из сплава закончилась неудачей. Дюпон и Пиганиоль [2] нашли, что скелетный железный катализатор, приготовленный выщелачиванием железо-алюминиевого сплава, совершенно неактивен. Поль и Хилли [3] показали, что железо, полученное выщелачиванием железо-алюминиевого сплава (20 : 80) при 80—90°, катализирует гидрирование ацетиленовых соединений в этиленовые водородом под давлением в 50 атм при 100°. Однако катализатор не был активен в реакциях гидрирования соединений с этиленовой связью, нитрилов, карбонилсодержащих и нитросоединений.

Складывалось впечатление, что скелетный железный катализатор по своей активности резко отличается от скелетного никелевого. Между тем, нами [4] установлено, что активность скелетного железного катализатора, как и никелевого, связана с наличием в нем водорода, т. е. природа их активности сходна. Показано также, что железный катализатор легче обезводороживается и дезактивируется, чем никелевый. Это привело нас к мысли, что активность скелетного железного катализатора следует изучать при более низкой температуре, при которой его активная поверхность более устойчива. Проведенные нами опыты показали, что этот катализатор действительно обладает значительной активностью и, наряду с никелевым, может быть применен для гидрирования многих органических соединений при комнатной температуре и обычном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

Сплав железа с алюминием готовился по методу Курнакова [5] в высокочастотной печи. К расплавленному в фарфоровом тигле под слоем шлака алюминию прибавлялось армко-железо в виде стружки. В качестве первоначального флюса применялась смесь из равных по весу частей хлористых натрия и калия. Во время процесса сплавления, во избежание обнажения металла, для понижения летучести галоидных солей добавлялся хлористый барий. Ввиду большой разницы в удельном весе железа и алюминия во время плавки производилось тщательное перемешивание массы фарфоровой палочкой. После получения гомогенной смеси тигель вынимался из печи и плав выливался на железный противень. Охлажденный приблизительно до 600°, сплав обливался холодной водой и считался после этого готовым.

Порошок тонкоизмельченного сплава постепенно вносился в токе водорода в раствор 20%-ной гидроокиси натрия, нагретой до 60°. Температура реакционной смеси поддерживалась не выше 80° во все время внесения сплава. Полученный катализатор охлаждался до комнатной температуры и промывался дестиллированной водой до отрицательной реакции с фенолфталеином. Операции охлаждения и промывки также проводились в токе водорода. Катализатор хранился под слоем абсолютного спирта.

Таблица

Гидрирование различных органических соединений в присутствии скелетного железного катализатора при 20° (вес катализатора 1 г)

Гидрируемое соединение	Взято в реакцию в г	Расход водорода в мл	Степень превращения в %
Эвгенол	0,3093	40,2	95
Винилфениловый эфир	0,2495	46,7	100
Метилметакрилат	0,3252	69,2	95
Стирол	0,2273	49,6	100
Диметилвинилэтинилкарбинол	0,1385	82,2	97
1,4-Бутиндиол	0,2174	112,0	99
Окись мезитила	0,1755	39,7	98

Условия опыта

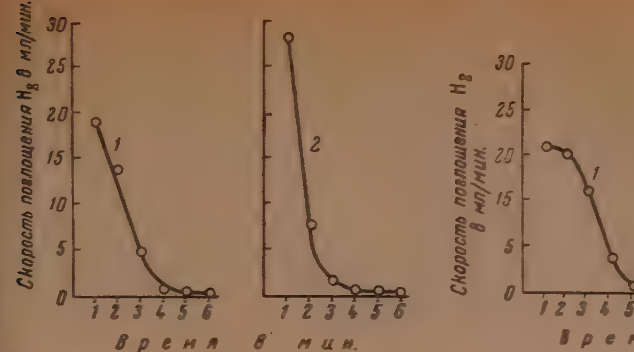
Во всех опытах применялся один и тот же образец скелетного железного катализатора, приготовленного выщелачиванием сплава, в котором содержалось 66% алюминия. Гидрирование проводилось при 20° в утке длиной 150 мм и диаметром 30 мм. Длина хода качалки 10,5 см и число качаний не менее 700 односторонних. Эти условия вполне обеспечивали проведение реакции в кинетической области. 1 г катализатора в 10 мл спирта вносился в утку в токе водорода и донасыщался последним в течение 15 мин. Затем в утку вносилось определенное количество гидрируемого соединения в 5—10 мл растворителя, включался мотор качалки и фиксировалась скорость поглощения водорода.

Активность скелетного железного катализатора

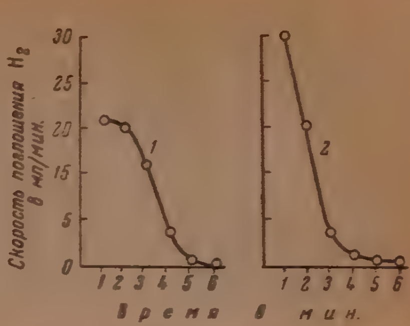
Для сравнения параллельно с железным катализатором изучалась активность скелетного никелевого катализатора в тех же реакциях и в аналогичных условиях. Применялся никелевый катализатор, полученный 2-часовым выщелачиванием 20%-ной щелочью 50%-ного Ni — Al сплава при 105°. Относительная активность железного и никелевого катализаторов характеризовалась изменением скорости поглощения водорода во времени при гидрировании определенной навески взятого в реакцию соединения. Результаты опытов по изучению относительной активности железного и никелевого скелетных катализаторов приведены в таблице и изображены на фиг. 1—9. Объемы водорода всюду приведены к нормальным условиям.

Гидрирование соединений, содержащих этиленовую связь

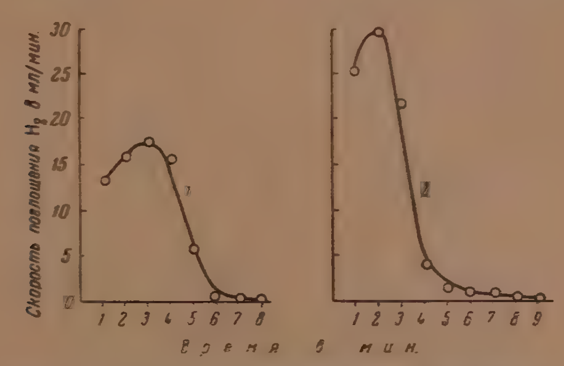
На фиг. 1, 2, 3, 4 изображены кривые изменения скорости поглощения водорода во времени при гидрировании четырех различных соединений, содержащих двойную связь. Из кривых следует, что гидрирование эвге-



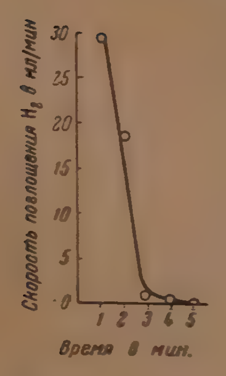
Фиг. 1. Скорость гидрирования 0,3093 г эвгенола в спирте при 20° с 1 г катализатора: *1* — скелетный железный: *2* — скелетный никелевый



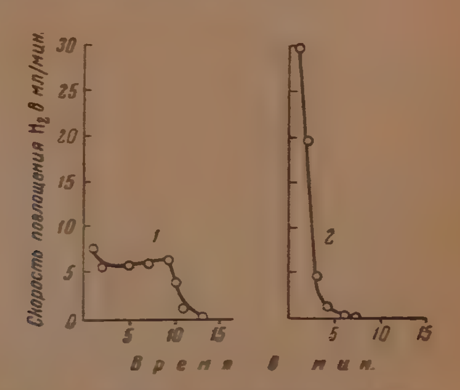
Фиг. 2. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г катализатора: *1* — скелетный железный; *2* — скелетный никелевый



Фиг. 3. Скорость гидрирования метилметакрилата в спирте при 20° с 1 г катализатора: *1* — скелетный железный, метилметакрилата 0,3252 г; *2* — скелетный никелевый, метилметакрилата 0,4028 г



Фиг. 4. Скорость гидрирования 0,2273 г стирола в диоксане при 20° с 1 г скелетного железного катализатора

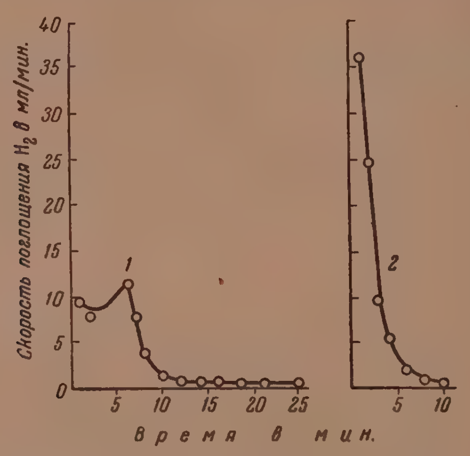


Фиг. 5. Скорость гидрирования 0,0996 г диметилэтинилкарбинола в спирте при 20° с 1 г катализатора: *1* — скелетный железный; *2* — скелетный никелевый

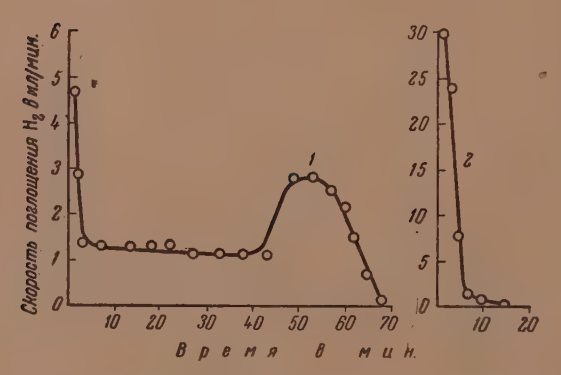
нола, винилфенилового эфира, метилметакрилата и стирола протекает с большой скоростью, свидетельствующей о значительной активности скелетного железного катализатора при 20° и нормальном давлении. Степень гидрирования указанных соединений составляет 95—100% от теорет. Гидрирование заканчивается в несколько минут. Сравнение показывает, что активность железного катализатора вполне соизмерима с активностью скелетного никелевого катализатора.

Гидрирование соединений, содержащих тройную связь

Из фиг. 5, 6, 7 видно, что в отличие от никелевого катализатора кривые скорости гидрирования в присутствии скелетного железного катализатора имеют сложную форму. На кривой гидрирования диметилэтинил-



Фиг. 6. Скорость гидрирования 0,1385 г диметилвинилэтинилкарбинола в спирте при 20° с 1 г катализатора: *1* — скелетный железный; *2* — скелетный никелевый



Фиг. 7. Скорость гидрирования 0,2174 г бутиндиола в спирте при 20° с 1 г катализатора: *1* — скелетный железный; *2* — скелетный никелевый

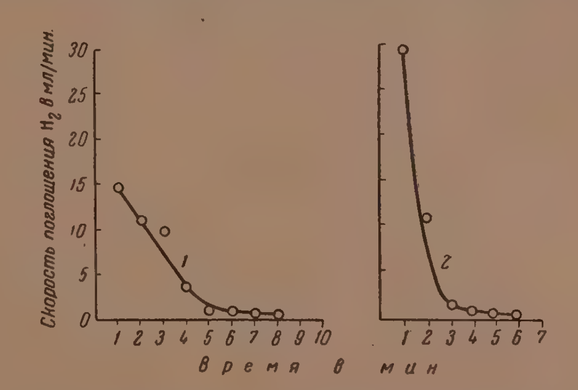
карбинола (фиг. 5) в точке, соответствующей приблизительно 50% расхода водорода, наблюдается перегиб, показывающий резкое снижение скорости процесса. Аналогичный характер имеет кривая скорости гид-

рирования диметилвинилэтинилкарбинола (фиг. 6). На этой кривой перегиб приходится в точке, соответствующей $^2/_3$ всего израсходованного водорода. Еще более сложную форму имеет кривая гидрирования 1,4-бутиндиола (фиг. 7); около 50% водорода поглощается почти с постоянной скоростью, затем наблюдается явное ускорение процесса и, наконец, снижение скорости реакции.

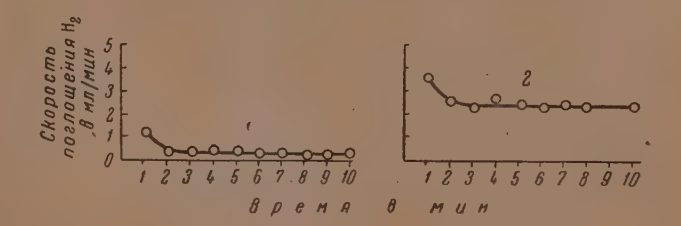
Из полученных данных следует, что и в реакциях гидрирования тройной связи скелетный железный катализатор также обладает значительной активностью при комнатной температуре и нормальном давлении, хотя и несколько меньшей, чем при гидрировании двойной связи. Особенно резкое различие в скорости процесса с железным и никелевым катализаторами наблюдается при гидрировании бутиндиола.

Гидрирование карбонилсодержащих соединений

При гидрировании окиси мезитила общий расход водорода не превышает количества, необходимого для гидрирования двойной связи. Повидимому, карбонильная группа в этих условиях не гидрируется (фиг. 8).



Фиг. 8. Скорость гидрирования 0,1755 г окиси мезитила в спирте при 20° с 1 г катализатора: *1* — скелетный железный; *2* — скелетный никелевый



Фиг. 9. Скорость гидрирования 0,1494 г метилэтилкетона в спирте при 20° с 1 г катализатора: *1* — скелетный железный; *2* — скелетный никелевый

В метилэтилкетоне — соединении, содержащем менее сложный углеводородный радикал, карбонильная группа гидрируется, хотя и с малой скоростью. Из фиг. 9 видно, что эта реакция протекает по нулевому порядку.

ВЫВОДЫ

1. Исследована активность скелетного железного катализатора в реакциях гидрирования.

2. Установлено, что этот катализатор обладает значительной активностью в реакциях гидрирования при 20° и нормальном давлении.

3. Активность железного катализатора в реакции гидрирования этиленовой связи в 2—3 раза меньше активности скелетного никелевого катализатора.

4. Соединения, содержащие тройную связь, гидрируются с несколько меньшей скоростью, чем соединения, содержащие этиленовую связь. Еще медленнее гидрируется карбонильная группа.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, J. Senderens, Ann. phys. Chim. (8) 4, 352 (1905).
2. G. Dupont, P. Piganiol, Bull. Soc. chim. 6, 322 (1939).
3. R. Paul, G. Hilly, Bull. Soc. chim. 6, 218 (1939).
4. Л. Фрейдлин, К. Руднева, ДАН 91, № 5, 1171 (1953).
5. Н. Курнаков, Г. Уразов, А. Григорьев, ЖРФ-ХО 50, 274 (1918).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА И ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 9. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА β-АЛКОКСИЭТИЛВИНИЛСУЛЬФИДОВ

Присоединение сероводорода к винилалкиловым эфирам в направлении, противоположном правилу Марковникова [1, 2], приводит к синтезу гомологического ряда β-алкоксиэтилмеркаптанов, которые таким образом становятся легко доступными продуктами. Действуя на эти меркаптаны ацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали, мы легко получили соответствующие β-алкоксиэтилвинилсульфиды и осуществили переход от простых виниловых эфиров кислородного ряда к ряду β-алкоксизамещенных тиовиниловых эфиров.

$$CH_2 = CHOR + H_2S \xrightarrow{-O-O} ROCH_2CH_2SH + CH \equiv CH \xrightarrow{KOH} ROCH_2CH_2SCH = CH_2. \quad (1)$$

Некоторые представители незамещенных тиовиниловых эфиров были ранее описаны в патентных сообщениях Реппе и сотрудников [3], которые для их получения винилировали меркаптаны ацетиленом, разбавленным азотом. В отечественной литературе [4] описана попытка применить для синтеза изоамилвинилсульфида метод винилирования, разработанный для спиртов Фаворским и Шостаковским [5], т. е. винилирование ацетиленом без разбавления его интертными газами. Однако автор предварительно полностью перевел изоамилмеркаптан в его калиймеркаптид. Последний, естественно, дал при нагревании значительные количества диазоамилсульфида, что привело к снижению выхода тиовинилового эфира.

Нами ранее было показано [6], что, несколько модифицируя метод Фаворского — Шостаковского, можно синтезировать из этилмеркаптана со значительным выходом (~50% от теоретич.) винилэтилсульфид, причем единственным побочным продуктом является 1,2-этилмеркаптоэтан

$$C_2H_5SH + CH \equiv CH \xrightarrow[135-150°]{5\%\ KOH} CH_2 = CHSC_2H_5. \quad (2)$$

$$CH_2 = CHSC_2H_5 + C_2H_5SH \rightarrow C_2H_5SCH_2CH_2SC_2H_5. \quad (3)$$

Распространение этих условий реакции на менее летучие и более высокомолекулярные β-алкоксиэтилмеркаптаны приводит к синтезу соответствующих тиовиниловых эфиров с выходом в 70—80%.

Вторичная реакция, приводящая к образованию дитиоэфиров (уравнение 4), при этом подавляется благодаря значительному избытку ацетилена (1,5—1,7 мол. на 1 моль меркаптана), а также при условии возможно полного отсутствия кислорода в реакционной среде (см. экспериментальную часть)

$$ROCH_2CH_2SCH = CH_2 + ROCH_2CH_2SH \xrightarrow{-O-O-} ROCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OR. \quad (4)$$

β-Алкоксиэтилвинилсульфиды, довольно вязкие жидкости с запахами, несколько улучшенными благодаря присутствию в молекуле алкоксигруппы. Чем больше вес радикала в алкоксигруппе, тем более она подавляет запах сернистого остатка; β-октилоксиэтилвинилсульфид имеет запах, сходный с октиловым спиртом.

Уже первые попытки изучения химических свойств β-алкоксиэтилвинилсульфидов указывают на существенное отличие их от простых виниловых эфиров кислородного ряда. Так, эти тиовиниловые эфиры медленно полимеризуются в присутствии воздуха на рассеянном свету с образованием бесцветных, жидких вязких полимеров. Такие хлориды, как $FeCl_3$ и $SnCl_2$, катализирующие полимеризацию простых виниловых эфиров [7], не вызывают заметной полимеризации β-бутоксиэтилвинилсульфида ни на холоде, ни при нагревании в запаянной ампуле до 100° в течение 24 час. Наоборот, согласно предварительным опытам, присутствие этого тиоэфира в значительной степени подавляет полимеризацию винилбутилового эфира под влиянием $FeCl_3$.

При сливании на воздухе β-бутоксиэтилвинилсульфида и β-бутоксиэтилмеркаптана (по уравнению 4) количественно образуется β,β′-дибутоксиэтандитиоловый эфир. Здесь присоединение меркаптана происходит исключительно против правила Марковникова, в отличие от простых виниловых эфиров, дающих в присутствии воздуха смесь аномальных и нормальных продуктов присоединения меркаптанов [8].

Введение серы вместо кислорода в молекулу винилового эфира, очевидно, снижает склонность его двойной связи к реакциям, имеющим ионный характер, и, наоборот, — повышает вероятность реакций свободнорадикального типа.

Действие сулемы на β-алкоксиэтилвинилсульфиды в среде абсолютного эфира приводит к образованию некристаллизующихся вязких комплексных солей. Совсем иная реакция наблюдается в растворе этанола. В этом случае меркаптанный остаток количественно отделяется в виде меркурхлорида, выделяется эквивалентное количество HCl и, очевидно, образуется ацеталь в соответствии со следующим суммарным уравнением:

$$ROCH_2CH_2SCH=CH_2 + HgCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow$$
$$\rightarrow ROCH_2CH_2SHgCl + HCl + CH_3CH(OC_2H_5)_2. \quad (5)$$

При действии водного раствора сулемы образуется ацетальдегид. Таким образом, меркаптанная группа в тиовиниловых эфирах так же легко отщепляется под действием сулемы, как и меркаптогруппа монотиоацеталей [9] и меркапталей [9,10]; при этом требуется, однако, присутствие спирта или воды. Соображения о механизме этого процесса будут высказаны позже на основании дополнительных экспериментальных данных. Реакция происходит практически количественно; титрование выделяющейся соляной кислоты 0,1N NaOH в присутствии метилоранжа может быть использовано для количественного определения тиовинилового эфира.

Интересно, что Дэвис и Оксфорд [11] при действии сулемы на β-этоксиэтилвинилсульфид получили, по их предположению, комплексную соль этого сульфида с т. пл. 152—153°, но «не дающую удовлетворительных аналитических данных». В действительности они имели в руках β-этоксиэтилмеркаптомеркурхлорид $C_2H_5OCH_2CH_2SHgCl$, образовавшийся по уравнению (5) (т. пл. 154,5—155,5°).

Таким образом, реакция тиовиниловых эфиров с солями ртути также существенно отличается от аналогичной реакции кислородных виниловых эфиров. Как это было показано Несмеяновым, Луценко и Верещагиной [12], ртутные соли присоединяются к двойной связи винилового эфира с последующим образованием меркурированного ацеталь

дегида; в тиовиниловых эфирах действие ртутной соли направляется, повидимому, на второй реакционный центр — атом серы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез β-алкоксиэтилвинилсульфидов

Для синтеза β-алкоксиэтилвинилсульфидов были взяты меркаптаны, получение которых описано в предыдущих сообщениях [1,2]. Эти меркаптаны имели следующие физические константы (табл. 1).

Таблица 1

Свойства β-алкоксиэтилмеркаптанов $ROCH_2CH_2SH$

R	Т. кип. в °С (*p* в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
C_2H_5	126—128(760)	1,4456	0,9412
n-C_3H_7	64(40)	1,4478	0,9227
i-C_3H_7	56,1—56,4(44)	1,4424	0,9136
n-C_4H_9	48(6)	1,4488	0,9111
i-C_4H_9	45,2—45,5(9)	1,4444	0,9038
i-C_5H_{11}	53,9—54,5(6)	1,4489	0,9028
n-C_8H_{17}	103(4 5)	1,4556	0,8906
C_6H_{11} (циклогексил)	73—73,5(4,5)	1,4864	0,9938

Все реакции винилирования проводились во вращающихся горизонтальных автоклавах из нержавеющей стали. Меркаптаны для винилирования использовались свежеперегнанные. Порошкообразный KOH во всех опытах брался в количестве 5% от веса меркаптана. Навеска меркаптана подбиралась таким образом, чтобы при однократном введении ацетилена в автоклав в нем имелся значительный избыток этого газа. После внесения KOH и меркаптана автоклав промывался ацетиленом, который вновь вводился в автоклав и начиналось подогревание. Температура поддерживалась в интервале 135—150° в течение 1,2—2,0 часа для небольших навесок (в автоклаве на 0,15 л) и 2—2,5 часа для больших навесок (в автоклавах на 0,5—2,5 л). После охлаждения реакционная смесь оставлялась на следующий день. Избыточный ацетилен спускался и продукты реакции смывались в колбу большим количеством сухого эфира. Тиовиниловые эфиры выделялись перегонкой в вакууме; при первой же разгонке они переходили в интервале 2—3° и в дальнейшем констант не меняли. Выходы продуктов даны в табл. 2 по результатам первой разгонки. Во всех опытах оставались незначительные темноокрашенные остатки, которые для опытов с небольшими навесками исходных веществ не исследовались. Опыты по винилированию больших навесок β-бутоксиэтилмеркаптана (опыт 6—7) показывают, что в этих остатках, наряду со смолой, содержатся некоторые количества дитиоэфиров, образовавшихся по уравнению 4.

Из табл. 2 видно, что для хорошего выхода необходим избыток ацетилена — 1,5—1,8 мол. на 1 моль меркаптана. Переход от небольших навесок меркаптана (опыты 1—5 и 8—13) к большим (опыты 6 и 7) естественно сопровождается ростом выхода тиовинилового эфира (с 60—70% до 80—83%).

Данные табл. 2 показывают, насколько сильно влияют на выход тиоэфира отступления от разработанного нами реакционного режима. Так, в опыте 3 воздух из автоклава перед винилированием не был вытеснен ацетиленом, что вызвало резкое снижение выхода тиовинилового эфира

Таблица 2

Условия синтеза тиоэфиров $ROCH_2CH_2SCH=CH_2$ из меркаптанов $ROCH_2CH_2SH$

№ опыта	R	Взято меркаптана в г	Объем автоклава в л	C_2H_2 в молях на 1 моль меркаптана	Время нагрева в час.	Выход тиоэфира в %	Вес смолистого остатка в г
1	C_2H_5	8,0	0,15	1,4	1,0	60,0	~2
2	C_2H_5	6,5	0,15	1,7	2,0	71,6	<1
3	n-C_3H_7	9,5	0,15	1,7	1,5	52,8	3
4	n-C_3H_7	9,5	0,15	1,3	1,5	68,1	<1
5	i-C_3H_7	9,5	0,15	1,7	1,2	73,6	<1
6	n-C_4H_9	30,0	0,5	1,8	2,5	80,5	2,7
7	n-C_4H_9	154,5	2,5	1,6	2,5	83,2	10,4
8	i-C_4H_9	11,3	0,15	1,6	2,0	71,3	<1
9	i-C_5H_{11}	12,0	0,15	1,0	1,0	61,7	2
10	i-C_5H_{11}	7,3	0,15	1,7	2,0	81,1	<1
11	n-C_8H_{17}	15,3	0,15	1,7	1,5	73,6	<1
12	C_6H_{11} (циклогексил)	11,2	0,15	1,3	2,0	41,4	3
13	C_6H_{11} (циклогексил)	9,8	0,15	1,7	1,5	70,1	~1

(до 53%) и возрастание количества высококипящего остатка. В этом опыте при перегонке остатка получено 1,8 г продукта с т. кип. 160—166° (6 мм), очевидно, дисульфида n-$C_3H_7OCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OC_3H_{7n}$. Во всех других опытах воздух тщательно вытеснялся ацетиленом.

В опытах 1 и 9 малый выход объясняется недостаточной продолжительностью нагревания и недостаточным количеством ацетилена в реакционной среде (особенно в опыте 9). Устранение этих недочетов значительно повышает выход (опыты 2 и 10). В опыте 12 малый выход объясняется тем, что в процессе винилирования температура реакционной смеси была доведена до 180°. При этом, наряду с указанными в таблице продуктами, получено 1,4 г циклогексанола с т. кип. 47,5—50° (6 мм); n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,9478. Литературные данные [13]: т. кип. 160,5° (758 мм); n_D^{22} 1,4350; d_4^{22} 0,9471. Спирт, очевидно, образовывался за счет расщепления исходного меркаптана. В опыте 13 выдержаны стандартные условия реакции и выход тиоэфира не ниже, чем при винилировании других меркаптанов. Циклогексилового спирта в этом опыте не получено.

β-Алкоксиэтилвинилсульфиды — бесцветные жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения и осмоления, при хранении на воздухе медленно полимеризующиеся с повышением коэффициента преломления. Физические свойства и анализы этих сульфидов приведены в табл. 3. Удельный вес и коэффициенты преломления медленно падают с ростом алкоксигруппы и ее разветвлением. Весь ряд этих веществ имеет хотя небольшую, но систематическую экзальтацию молекулярной рефракции (+0,2— +0,4).

Присоединение β-бутоксиэтилмеркаптана к β-бутоксиэтилвинилсульфиду

$$C_4H_9OCH_2CH_2SH + C_4H_9OCH_2CH_2SCH=CH_2 \rightarrow C_4H_9OCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OC_4H_9$$

В конической колбочке смешано 62,5 г тиоэфира (т. кип. 74—75°/6 мм) и 70,0 г меркаптана (т. кип. 48—49°/6,5 мм), т. е. 1,3 моля меркаптана на 1 моль тиоэфира. Через 10 мин. температура начала быстро повышаться, достигла 75° и так же быстро снизилась вновь. Смесь оставлена на ночь. При разгонке в вакууме получены фракции (при 3,1 мм):

Свойства β-алкоксиэтилвинилсульфидов $ROCH_2CH_2SCH = CH_2$

№ по пор.	R	Т. кип. в °С (р мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Состав					
					найдено	вычислено	найдено			вычислено		
							C%	H%	S%	C%	H%	S%
1	C_2H_5*	59,5—60(14)	0,9475	1,4760	39,38	39,12	54,08 54,37	9,27 9,15	24,06 23,98	54,50	9,14	24,25
2	n-C_3H_7	45(3)	0,9309	1,4750	44,17	43,74	57,64 57,62	9,72 9,79	21,66 21,54	57,48	9,65	21,92
3	i-C_3H_7	51,6—51,8(7)	0,9258	1,4684	43,94	43,74	—	—	22,11 22,01	—	—	21,92
4	n-C_4H_9	72,4—72,8(5)	0,9232	1,4721	48,50	48,36	59,79 59,68	10,14 10,09	20,14 20,18	59,94	10,07	20,02
5	i-C_4H_9	69,5(6,5)	0,9139	1,4678	48,68	48,36	—	—	20,08 20,19	—	—	20,02
6	i-C_5H_{11}	72,2—72,5(4)	0,9115	1,4691	53,26	52,98	61,89 61,86	10,41 10,43	18,46 18,24	62,01	10,41	18,40
7	n-C_8H_{17}	106,6—107,1(2)	0,9006	1,4709	67,12	66,83	—	—	14,76 14,94	—	—	14,82
8	C_6H_{11} (циклогексил)	98,5—99(4)	0,9942	1,5025	55,38	55,39	64,36 64,53	9,68 9,65	17,26 17,41	64,47	9,74	17,21

* По данным Дэвиса и Оксфорд [11], β-этоксиэтилвинилсульфид имеет т. кип. 65° (8 мм) и d_4^{20} 0,9532. Несовпадение констант этих авторов с нашими константами для этого продукта объясняется, очевидно, тем, что Дэвис и Оксфорд имели в руках недостаточно чистое вещество, так как выделяли этот сульфид из сложной смеси, полученной при гидролизе β,β'-дихлордиэтилсульфида KOH в водно-спиртовой среде. По указанию авторов, этот сульфид при хранении темнеет, чего мы не наблюдали. Другие тиовиниловые эфиры этого ряда в литературе не описаны.

Фр. I, т. кип. 39—41°, 16,0 г; n_D^{20} 1,4489;
Фр. II, т. кип. 41—174°, 0,12 г;
Фр. III, т. кип. 174—176°, 110,0 г; n_D^{20} 1,4870.

Фракция I представляет собой избыточный меркаптан.

Фракция III после повторной разгонки полностью перегналась при 175—175,5° (3,2 мм) и имела: n_D^{20} 1,4869; d_4^{20} 0,9778; вычислено MR 86,04; надено MR 86,61.

Найдено %: C 57,31; 57,20; H 10,37, 10,31; S 21,76, 21,86
$C_{14}H_{30}O_2S_2$. Вычислено %: C 57,09; H 10,27; S 21,77

Продукт не окрашивает метилоранж в красный цвет после добавки избытка спиртового раствора сулемы. Отсюда можно заключить, что это вещество представляет индивидуальный дитиоэфир

$$C_4H_9OCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OC_4H_9,$$

и вовсе не содержит изомерного меркапталя $CH_3CH(SCH_2CH_2OC_4H_9)_2$, который, как это было показано нами ранее совместно с Шапиро [9], подобно другим меркапталям [10] при действии сулемы выделяет меркурхлорид меркаптана и HCl.

Таким образом, меркаптан нацело присоединяется к тиовиниловому эфиру против правила Марковникова (выход — 95,8% на взятый тиоэфир).

При действии на дитиоэфир $(C_4H_9OCH_2\,CH_2\,SCH_2—)_2$ эквимолекулярного количества сулемы в этаноле выпадает нерастворимое в спирте некристаллизующееся масло, которое дальше не исследовалось. После приливания значительного избытка раствора сулемы в этаноле (более 2 мол. на 1 мол. дитиоэфира) выпадает масло, медленно застывающее в кристаллы при потирании палочкой. После перекристаллизации из небольшого количества кипящего спирта и сушки в вакуум-эксикаторе получены белые кристаллы с т. пл. 68,5—69°. Анализ указывает на образование комплексной соли с двумя молекулами сулемы:

$$\underset{\substack{|\\HgCl_2}}{C_4H_9OCH_2CH_2S}HCH_2CH_2\underset{\substack{|\\HgCl_2}}{S}CH_2CH_2OC_4H_9.$$

Найдено %: C 20,34; 20,29; H 3,66; 3,73
$C_{14}H_{30}O_2S_2\cdot 2HgCl_2$. Вычислено %: C 20,08; H 3,78

Реакция β-алкоксиэтилвинилсульфидов с сулемой в растворе этанола

Навеска тиовинилового эфира из небольшой капельницы вносилась в колбочку на 50 мл с притертой пробкой, куда приливался из бюретки 20%-ный раствор $HgCl_2$ в этаноле в двух-трехкратном избытке против необходимого по уравнению (5). Осадок меркурхлорида начинает выпадать через 15—20 мин. Для полноты реакции необходимо оставить реакционную смесь на сутки. После этого титруют 0,1 N NaOH с индикатором метилоранжем, предварительно добавив 20 мл воды. Переход от розовой окраски в желтую достаточно резкий. Признаком полноты реакции является отсутствие повторного появления розовой окраски индикатора после конца титрования. Если титровать через 2—3 часа после сливания реагентов, то окраска возвращается и титрование не дает количественных результатов.

Из табл. 4 видно, что такой метод титрования позволит определять количественно тиовиниловые эфиры в присутствии других веществ, н

реагирующих с HCl и не выделяющих HCl при действии сулемы. Точность определения в среднем 1%.

Таблица 4

Количественное определение тиовиниловых эфиров $ROCH_2CH_2SCH=CH_2$

R	Найдено тиоэфира в % от теорет.
C_2H_5	98,9; 97,5
n-C_3H_7	99,5: 100,0
i-C_3H_7	98,7; 98,2
n-C_4H_9	100,0; 99,9
i-C_4H_9	99,1; 98,9
i-C_5H_{11}	97,5; 98,1
n-C_8H_{17}	100,3; 100,1
C_6H_{11} (циклогексил)	98,8; 99,1

В табл. 5 приведены вес осадка и точка плавления меркаптидмеркурхлорида, образующегося при осаждении сулемой навески соответствующего тиоэфира. Эти точки плавления совпадают с точками плавления меркурхлоридов, полученных нами совместно с Шапиро из соответствующих β-алкоксиэтилмеркаптанов [1, 2]. Полученные двумя путями меркурхлориды не снижают точки плавления в смешанной пробе. Данные табл. 4 и 5 подтверждают, что реакция тиовиниловых эфиров с сулемой в этаноле происходит количественно согласно уравнению (5).

Таблица 5

Точка плавления и выход меркурхлоридов $ROCH_2CH_2SHgCl$

R	Взято тиоэфира в г	Выход меркурхлорида в г*		Точка плавления меркурхлорида** в °C	
		найдено	вычислено	из тиоэфира	из меркаптана [1,2]
C_2H_5	0,6	1,86	1,55	154—155***	154,5—155,5
n-C_3H_7	0,8	1,85	1,94	138,5	137—137,5
i-C_3H_7	0,54	1,73	1,31	154—154,5	153—153,5
n-C_4H_9	0,41	1,02	0,94	136,5—137,5	137,5—138
i-C_4H_9	0,5	0,98	1,15	143,5	144—144,5
i-C_5H_{11}	0,66	1,85	1,45	126—127	126
n-C_8H_{17}	0,9	1,57	1,76	125—127	126
C_6H_{11} (циклогексил)	0,5	1,20	1,06	151	150,5

* Выход дается на неперекристаллизованный осадок, отфильтрованный от избыточного раствора сулемы через 2—3 дня после осаждения; осадок промывался на стеклянном фильтре холодным спиртом и сушился в вакуум-экссикаторе до постоянного веса.

** Точки плавления даны для меркурхлоридов, дважды перекристаллизованных из кипящего этанола. После однократной перекристаллизации осадки плавятся несколько растянуто с образованием непрозрачной жидкости.

*** Этот меркурхлорид был ранее получен Суоллен и Бурдом из соответствующего меркаптана [14] (с т. пл. 152—153,5°), а также, повидимому, его получили из β-этоксиэтилвинилсульфида Дэвис и Оксфорд [11] (т. пл. 152—153°).

Разложение β-бутоксиэтилвинилсульфида сулемой в водном растворе

$$C_4H_9OCH_2CH_2SCH=CH_2 + HgCl_2 + H_2O \rightarrow C_4H_9OCH_2CH_2SHgCl + HCl + CH_3CHO$$

В колбочку с обратным холодильником и газоподводящей трубкой помещено 15 г сулемы, 2,6 г $BaCO_3$, 20 мл воды и внесено 4,0 г β-бутоксиэтилвинилсульфида; при этом замечено слабое разогревание. В течение 40 мин. смесь нагревалась в медленном токе азота до слабого кипения. Выделяющийся ацетальдегид улавливался в двух наполненных этанолом ловушках, охлажденных снегом с солью. К концу нагревания осадок слегка пожелтел. Содержание ловушек с сильным запахом ацетальдегида перенесено в мерную колбу, разбавлено водой и протитровано по методу Риппера [15]. Титрованием найдено ацетальдегида 0,45 г, теоретически вычислено — 1,1 г. Ацетальдегид удается уловить только на 40—45%.

Полимеризация β-бутоксиэтилвинилсульфида при хранении

При хранении β-бутоксиэтилвинилсульфида медленно повышается его коэффициент преломления. Так, тиоэфир, сохранявшийся в течение 2,5 месяцев в колбе с притертой пробкой, имел n_D^{20} 1,4746 вместо первоначального значения 1,4721. При перегонке из 16 г такого продукта получено 14 г чистого тиоэфира с т. кип. 55° (2 мм) и n_D^{20} 1,4720. Остаток бесцветный, консистенции глицерина, имел n_D^{20} 1,5048 и весил 1,9 г. В другом случае тиоэфир, сохранявшийся 5 месяцев в запаянной ампуле, имел n_D^{20} 1,4768; при разгонке из 26,4 г получено 21,6 г мономерного эфира с т. кип. 62—63,5° (3 мм); n_D^{20} 1,4721. Вязкий, бесцветный остаток имел n_D^{20} 1,5055 и весил 4,0 г.

Полимеры перенесены в широкий стаканчик и высушены в вакуум-эксикаторе до постоянного веса при 130—140°; при этом они слегка пожелтели.

Найдено %: C 59,83, 59,84; H 10,07, 10,10; S 20,04, 20,41
$(C_8H_{16}OS)_n$. Вычислено %: C 59,92; H 10,07; S 20,02

Молекулярный вес этих полимеров, определенный криоскопическим методом в бензоле, равен 2500—3000 (степень полимеризации ~20).

Если хранить перегнанный в токе азота β-бутоксиэтилвинилсульфид в темноте, в запаянной ампуле, предварительно продутой азотом, то образования полимера не наблюдается даже через 6 месяцев. Таким образом, этот тиовиниловый эфир, в отличие от кислородных виниловых эфиров, склонен к медленной полимеризации под влиянием света и кислорода воздуха.

Все микроаналитические определения в настоящей работе и в предыдущих сообщениях [1, 2, 8, 9] выполнены в Лаборатории микроанализа Института органической химии АН СССР по методу совместного определения C, H и S, разработанному в этой лаборатории Коршун и Шевелевой [16].

ВЫВОДЫ

1. Дается метод синтеза β-алкоксиэтилвинилсульфидов из β-алкоксиэтилмеркаптанов с выходом в 70—80%.
2. Предложен метод количественного определения тиовиниловых эфиров, основанный на реакции их распада в присутствии сулемы.
3. На примере изучения некоторых химических свойств β-алкоксиэтилвинилсульфидов показано, что тиовиниловые эфиры значительно отличаются по реакциям от своих кислородных аналогов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 292.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 303.
3. W. Reppe, Acetylene Chemistry (P. B. Rep. 18852-S), стр. 59 (1949).
4. А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 3, 280.
5. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1943).
6. Е. Н. Прилежаева и М. Ф. Шостаковский, Синтезы органических препаратов, сб. 2, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 54.
7. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М.— Л., 1952.
8. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 357.
9. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 4, 438; № 5, 560; Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, 1952, № 3, 478.
10. D. S. Tarbell a. D. P. Harnish, Chem. Rev. 49, 67 (1951).
11. J. S. H. Davis a. A. E. Oxford, J. Chem. Soc., 1931, 224.
12. А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко, Н. И. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН 1947, № 1, 63.
13. В. В. Марковников ЖРФХО 168 (1898).
14. L. C. Swallen a. C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 52, 651 (1930).
15. M. Ripper, Monatsh. 21, 1079 (1900).
16. М. О. Коршун и Н. С. Шевелева, Ж. анал. хим. 7, 104 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и Н. И. УВАРОВА

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 10. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛЭТИЛСУЛЬФИДА

Ранее было показано, что для получения тиовиниловых эфиров, в том числе и винилэтилсульфида, с успехом может использоваться винилирование меркаптанов в условиях реакции Фаворского и Шостаковского [1, 2]:

$$RSH + CH \equiv CH \xrightarrow[135-150^\circ]{5\%\ KOH} RSCH = CH_2. \quad (1)$$

Винилирование меркаптанов необходимо проводить в присутствии значительного избытка ацетилена, для того чтобы снизить вероятность протекания вторичной реакции между образующимся винилалкилсульфидом и меркаптаном (ур. 2):

$$RSCH = CH_2 + RSH \rightarrow RSCH_2CH_2SR. \quad (2)$$

Винилэтилсульфид синтезировали также путем взаимодействия бромистого винила с этилмеркаптидами щелочных металлов в спиртовом растворе [3, 4] или дегидратацией 1-гидрокси-2-меркаптоэтана, полученного действием этилмеркаптана на окись этилена [5]. При реакции между сероводородом и ацетиленом в присутствии полисульфидных катализаторов [6] получали смеси винилэтилсульфида, этилмеркаптана и бис-1,2-этилмеркаптоэтана. При действии на этилмеркаптан в присутствии щелочных катализаторов ацетиленом [7, 8], разбавленным азотом, Реппе с сотрудниками получили винилэтилсульфид (ур. 1) и бис-1,2-этилмеркаптоэтан (ур. 2) в молярных соотношениях 2 : 3.

Некоторые из приведенных выше методов описаны только в патентной литературе [5, 6, 7]; другие же дают невысокие выходы, около 20—25% [3, 4].

Целью настоящего сообщения является изучение химических превращений винилэтилсульфида, а также улучшение метода его синтеза по реакции Фаворского и Шостаковского. Для этого мы в первую очередь изучили природу упомянутого выше вторичного процесса на примере реакции между этилмеркаптаном и винилэтилсульфидом, приводящей к образованию бис-1,2-этилмеркаптоэтана (ур. 2). Было показано, что если в условиях реакции винилирования вводить этилмеркаптан и ацетилен в молярных соотношениях 2 : 1, то этот дитиоэфир становится единственным продуктом реакции. Таким образом, вопреки утверждению Реппе [8], щелочной катализатор не может предотвращать реакции между меркаптаном и винилсулфидом. Приведенный нами эксперимент показывает, что эта реакция происходит быстро и количественно в присутствии воздуха или следов кислорода и подавляется антиоксидантом гидрохиноном, т. е. проявляет типичные свойства свободнорадикальных процессов. И действительно, добавка гидрохинона в реакционную смесь при

зинилировании позволяет резко понизить выход дитиоэфира и проводить зинилирование при многократной подаче ацетилена (как и в случае спир-:ов). Бис-1,2-этилмеркаптоэтан является единственным продуктом взаимо-цействия винилэтилсульфида и этилмеркаптана в присутствии кислорода воздуха, в то время как винилэтиловый эфир дает в этих условиях смесь продуктов присоединения по правилу и против правила Марковникова [9]:

$$CH_2 = CHOC_2H_5 + C_2H_5SH \begin{cases} \rightarrow C_2H_5SCH_2CH_2OC_2H_5 \\ \rightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2. \end{cases} \quad (3)$$

Карактер реакции между этилмеркаптаном и винилэтилсульфидом по-воляет, таким образом, сделать вывод о большей склонности последнего : свободнорадикальным процессам по сравнению с его кислородным налогом. Этот вывод подтверждается и при изучении реакции винилэтил-ульфида с сероводородом. Под влиянием следов кислорода воздуха (т. е. условиях, которые ранее применялись для присоединения этого реаген-а к винилэтиловому эфиру [10]) идет легко и количественно реакция с по-учением продуктов исключительно против правила Марковникова:

$$CH_2 = CHSC_2H_5 + H_2S \rightarrow C_2H_5SCH_2CH_2SH; \quad (4)$$

$$C_2H_5SCH_2CH_2SH + C_2H_5SCH = CH_2 \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5SCH_2CH_2 \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad S \\ \qquad\quad \diagup \\ C_2H_5SCH_2CH_2 \end{matrix} \quad (5)$$

Винилэтилсульфид полимеризуется под действием солнечного света 2,2′-азо-бис-нитрила изомасляной кислоты, т. е. также в условиях, лагоприятствующих свободнорадикальным процессам. В то же время олимеризация его не вызывается такими ионными катализаторами, как $SnCl_2$ и $FeCl_3$, в присутствии которых винилэтиловый эфир дает хороший ыход полимера.

Реакция винилэтилсульфида с сулемой в воде и спирте также отличает-я от реакции его кислородного аналога, который присоединяет ртутные оли по двойной связи [13]. Винилтиоэфир с сулемой в водном или спир-овом растворе отщепляет меркаптогруппу, образуя меркурированную оль этилмеркаптана

$$CH_2 = CHSC_2H_5 + HgCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow$$
$$\rightarrow C_2H_5SHgCl + HCl + CH_3CH(OC_2H_5)_2. \quad (6)$$

$$CH_2 = CHSC_2H_5 + HgCl_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5SHgCl + HCl + CH_3CHO. \quad (7)$$

'анее было показано [2], что эта реакция в этиловом спирте происходит астолько количественно, что может применяться для титрометрического пределения тиовиниловых эфиров.

Для того чтобы приблизиться к пониманию механизма этой интерес-ой реакции, мы изучили ее в среде растворителя, не способного присо-диняться по двойной связи тиоэфира. В качестве такового был выбран бсолютный серный эфир.

В этих условиях была выделена неустойчивая комплексная соль риблизительного состава $4HgCl_2 \cdot 3CH_2 = CHSC_2H_5$), быстро разру-ающаяся при действии спирта и воды с образованием ацетальдегида, лористого водорода и этилмеркаптомеркурхлорида. Хотя эта реакция азложения происходит далеко не количественно, но ее продукты все же ают возможность предполагать, что аналогичная соль тиониевого строе-ия является первым продуктом взаимодействия сулемы и винилтиоэфира среде этанола или воды.

Из сказанного ясно, что тиовиниловые эфиры отличаются от своих кислородных аналогов, проявляя значительно большую склонность к реакциям присоединения против правила Марковникова. Однако на основании наших экспериментальных данных можно утверждать, что в некоторых реакциях винилэтилсульфид проявляет близкую аналогию с винилэтиловым эфиром. Так, каталитические количества сернистого газа, как и в случае простых виниловых эфиров [9], позволяют направить присоединение этилмеркаптана к тиовиниловому эфиру главным образом в соответствии с правилом Марковникова с образованием бис-1,1-этилмеркаптоэтана:

$$CH_2{=}CHSC_2H_5 + C_2H_5SH \rightarrow CH_3CH(SC_2H_5)_2. \quad (8)$$

Следовательно, тиовиниловые эфиры так же, как и простые виниловые эфиры, могут проявлять двойственную реакционную способность, реагируя по ионному механизму в соответствии с правилом Марковникова и по свободнорадикальному механизму — против этого правила [11]. Поэтому они ни в коем случае не могут быть отнесены (как это сделано в обзорной статье Кнунянца и Фокина [14]) к группе веществ типа винилкетонов, алкиленсульфонов и других соединений, всегда присоединяющих отрицательную группировку к концевому углеродному атому винильной группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Синтез винилэтилсульфида

Синтез винилэтилсульфида проводился в условиях, описанных в предыдущих сообщениях [1, 2], путем винилирования меркаптана ацетиленом в присутствии 5% KOH. Результаты ряда опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза винилэтилсульфида

№ опыта	Навеска меркаптана в г	Объем автоклава в л	Количество ацетилена* в мол. на 1 моль меркаптана	Температура нагревания в °C	Время нагревания в час	Выход винилэтилсульфида в %	Выход бис-1,2-этилмеркаптоэтана в %
1	72,5	2,5	1,3	135—150	2,5	61,3	12,5
2	67,5	2,5	1,34	135—150	2,5	61,0	11,4
3	12,3	0,15	0,5	135—150	1,25	—	82,4
4	14,5	0,15	0,5·3	150—160	1,25·3	56,0	14,8

* В опытах 1—3 ацетилен вводился однократно, а в опыте 4 был добавлен гидрохинон и ацетилен вводился 3 раза с последующим нагреванием автоклава и его охлаждением.

Опыты 1—2 проведены в избытке ацетилена, поэтому основным продуктом реакции является винилэтилсульфид. Опыт 3 был проведен при недостатке ацетилена, ввиду чего выделен только один бис-1,2-этилмеркаптоэтан, который является продуктом взаимодействия образовавшегося винилэтилсульфида с избытком меркаптана (ур. 2). В опыте 4 было добавлено 1,3 г гидрохинона (5 мол. %), что позволило вводить ацетилен несколько раз (всего 3 раза по 0,5 моля ацетилена на 1 моль меркаптана). Добавка гидрохинона затормозила присоединение этилмеркаптана к винилэтилсульфиду. Однако ввиду значительного осмоления (возможно, связанного с более высокой температурой реакции) выход тиовинилового эфира не выше, чем в опытах 1 и 2. Для примера описываем один опыт.

О п ы т № 1. Для винилирования было взято 72,5 г этилмеркаптана с т. кип. 34—35° и 3,6 г KOH в порошке. Начальное давление ацетилена 13 атм, т. е. содержание его в автоклаве составило 39 г (или 1,3 моля ацетилена на 1 моль меркаптана). Реакционная смесь нагревалась до 135—

150° в течение 2,5 часа, а по окончании опыта была смыта в колбу сухим серным эфиром (300 мл) и высушена над прокаленным Na_2SO_4. Серный эфир был отогнан из колбы Фаворского не до конца ввиду большой летучести винилэтилсульфида. Реакционная масса вместе с небольшим количеством серного эфира была далее разогнана на колонке в 20 теоретических тарелок. Получены следующие фракции:

Фр. I. т. кип. 35—91,5°(750 мм); 5 г; n_D^{20} 1,4680

Фр. II, т. кип. 91,5—91,8 (750 мм); 63,3 г; n_D^{20} 1,4760

Смолистый остаток 15,4 г

Фракция I наряду с серным эфиром частично содержала увлажненный винилэтилсульфид. Фракция II представляла винилэтилсульфид, полученный в количестве 61,3% от теорет. Содержание винилэтилсульфида в этой фракции определено титрованием в соответствии с уравнением и равняется 99,4, 99,6%. Примененный метод разделения повысил выход сульфида с температурой кипения в интервале 0,1—0,3° с 40—47% [1] до 61%.

Винилэтилсульфид имеет т. кип. (исправл. к 760 мм) 91,9—92,2°; $\frac{\Delta t}{\Delta p} = 0{,}05$ град / мм (определено из данных восьми разгонок при разных давлениях); d_4^{20} 0,877; n_D^{20} 1,4756; найдено *MR* 28,37; вычислено *MR* 28,12.

Найдено %; C 54,30; 54,39; H 9,14; 9,05; S 36,25; 36,30
C_4H_8S. Вычислено %: C 54,49; H 9,14; S 36,37

В литературе для винилэтилсульфида указаны следующие данные т. кип. 90,5—91,5°; d_4^{14} 0,887 [3]; т. кип. 91,5—92°; d_4^{15} 0,8691; n_D^{25} 1,4631 [4].

Из смолистого остатка после отгонки с паром, экстракции серным эфиром, сушки и перегонки получено 11 г вещества со следующими константами: т. кип. 78° (5 мм); n_D^{20} 1,5114; d_4^{20} 0,9787; найдено *MR* 45,97; вычислено *MR* 45,84.

Найдено %: C 48,10; 48,18; H 9,40; 9,43; S 42,17; 42,11
$C_6H_{14}S_2$. Вычислено %: C 47,95; H 9,39; S 42,66

Этот дитиоэфир при окислении в ацетоновом растворе перманганатом калия дает дисульфон с т. пл. 137°, при обработке водным раствором $PdCl_2$ — комплексную соль с т. пл. 179—180°, а при действии сулемы в спирте в присутствии метилоранжа окрашивается в желтый цвет.

Таким образом, выделенный дитиоэфир имеет строение бис-1,2-этилмеркаптоэтана, для которого в литературе указана: т. кип. 210—213° при атмосферном давлении, $d_4^{15,5}$ 0,9871 [15]; температура плавления сульфона 137° [16]; температура плавления комплексной соли с $PdCl_2$ 179—180° [17]. Изомерный этилмеркапталь $CH_3CH(SC_2H_5)_2$ имеет температуру плавления сульфона 75° [18] и должен давать кислую реакцию с метилоранжем в присутствии избытка сулемы [9].

Получены также не описанные в литературе комплексные соли бис-1,2-этилмеркаптоэтана с сулемой, содержащие 1 и 3 мол. ее на 1 мол. дитиоэфира. 0,47 г бис-1,2-этилмеркаптоэтана было смешано с 4,5 мл 20%-ного спиртового раствора сулемы. Выпавший осадок после перекристаллизации из спирта и высушивания в вакууме имел т. пл. 99,5—100°.

Найдено %: Cl 17,18; 17,14; S 15,27; 15,32
$C_6H_{14}S_2HgCl_2$. Вычислено %: Cl 16,81; S 15,20

2 г полученной выше соли обработаны при механическом встряхивании в течение 60 час. спиртовым раствором сулемы (1,5 г $HgCl_2$ в 10 мл этанола). После перекристаллизации из спирта и сушки в вакууме были получены кристаллы в форме иголочек с т. пл. 162°.

Найдено %: C 7,35; 7,44; H 1,58; 1,58; S 6,82; 6,71; Cl 22,3; 22,1

$C_6H_{14}S_2 \cdot 3HgCl_2$. Вычислено %: C 7,46; H 1,46; S 6,64; Cl 22,03

II. Взаимодействие винилэтилсульфида с этилмеркаптаном

Все опыты проводились в двукратном молярном избытке этилмеркаптана, причем как меркаптан, так и винилэтилсульфид брались свежеперегнанные.

а) Присоединение C_2H_5SH к $C_2H_5SCH = CH_2$ в присутствии воздуха. К 3,6 г винилэтилсульфида при охлаждении ледяной водой в колбе с мешалкой добавлено 4,2 г этилмеркаптана и оставлено на ночь. После отгонки избытка меркаптана при 94—95° (7 мм) перегналось 5,3 г бис-1,2-этилмеркаптоэтана с n_D^{20} 1,5110. Выход 88,3% от теоретич. Продукт не дает кислой реакции с метилоранжем после добавления избытка сулемы. Этилмеркаптан полностью присоединился к винилэтилсульфиду против правила Марковникова.

б) Присоединение C_2H_5SH к $CH_2 = CHSC_2H_5$ в вакууме в присутствии следов кислорода. Опыт проведен в трехампульном приборе, описанном в одном из предыдущих сообщений [9]. В ампулы, снабженные боковыми тубусами, внесено по отдельности 6 г винилэтилсульфида и 8,6 г меркаптана, которые в вакууме перегнаны в третью ампулу с капиллярной шейкой, охлаждаемую жидким азотом. После эвакуирования всей системы ампула была отпаяна и нагревалась до 60—70° в течение 25 час. с перерывами. При разгонке в ловушке собрано 3,5 г меркаптана и получено 9,3 г бис-1,2-этилмеркаптоэтана с т. кип. 61° (2,8 мм); n_D^{20} 1,5112; выход 93% от теоретич. В присутствии следов кислорода воздуха этилмеркаптан присоединяется к тиовиниловому эфиру также против правила Марковникова.

в) Присоединение C_2H_5SH к $CH_2 = CHSC_2H_5$ в присутствии гидрохинона. Опыт проведен в описанном выше приборе с той лишь разницей, что в ампулу с капиллярной шейкой было внесено 0,75 г гидрохинона (5 мол. %). Винилэтилсульфид (6 г) и этилмеркаптан (8 г) перегнаны перед опытом в токе сухого азота. После нагревания ампулы до 60—70° с перерывами в течение 25 час. реакционная масса была разогнана. При комнатной температуре в вакууме 6 мм непосредственно из ампулы отогнано и собрано в ловушке 10 г вещества, из которого разгонкой при атмосферном давлении получено 5,5 г непрореагировавшего меркаптана и 2,5 г винилэтилсульфида. Остаток из ампулы был смыт эфиром, эфирная вытяжка промыта щелочью с целью удаления гидрохинона, высушена над прокаленным Na_2SO_4 и перегнана. Получено 2,2 г вещества с т. кип. 72—80° (10 мм); n_D^{20} 1,5056, которое после повторной разгонки имело: т. кип. 72—74° (10 мм); n_D^{20} 1,5025; d_4^{20} 0,9706; найдено *MR* 45,74; вычислено *MR* 45,84.

Все эти константы и полученный при окислении перманганатом калия сульфон с т. пл. 75° указывают на то, что этот продукт является этилмеркапталем $CH_3 - CH(SC_2H_5)_2$. Содержание меркапталя, определенное титрованием после внесения избытка сулемы в этаноле, составляет 99,8. 100,7%, согласно уравнению (9):

$$CH_3CH(SC_2H_5)_2 + 2HgCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow 2C_2H_5SHgCl + 2HCl + CH_3CH(OC_2H_5)_2. \quad (9)$$

Выход меркапталя составляет 36,6% от теорет. Несколько завышенный коэффициент рефракции, а также растянутая точка кипения во время

первой разгонки указывают на возможное присутствие примеси бис-1,2-этилмеркаптоэтана. Присутствие гидрохинона задерживает реакцию присоединения против правила Марковникова и дает возможность проявиться реакции в соответствии с этим правилом.

г) Присоединение C_2H_5SH к $CH_2=CHSC_2H_5$ в присутствии SO_2. 4,0 г меркаптана охлаждено в ампуле смесью сухого льда с ацетоном, туда же сконденсировано 0,2 г SO_2, а затем внесено 5,3 г охлажденного винилэтилсульфида. Ампула перенесена в дьюаровский сосуд с жидким азотом, эвакуирована и запаяна. Через четыре дня ампула была вскрыта и смесь разгнана; получено:

Фр. I, т. кип. 66—70° (10 мм); 5,5 г; n_D^{20} 1,5055

Фр. II, т. кип. 70—80° (10 мм); 2,0 г; n_D^{20} 1,5100

Смолистый остаток 1 г

После вторичной разгонки в основной фракции I найдено титрованием содержание меркапталя, равное 91,4; 91,9%. Выход продукта 51% от теорет. Фракция II по точке кипения и коэффициенту преломления приближается к изомерному бис-1,2-этилмеркаптоэтану. Под влиянием SO_2 присоединение происходит главным образом в соответствии с правилом Марковникова.

III. Взаимодействие H_2S и $CH_2=CHSC_2H_5$

8,9 г винилэтилсульфида внесено в ампулу, в которую сконденсировано 5,6 г сероводорода (1,5 моля на 1 моль винилэтилсульфида). Охлажденная ампула эвакуирована и запаяна. Через 2,5 месяца ампула вскрыта, избыток сероводорода испарен и смесь разогнана. Получено:

Фр. I, т. кип. 60° (9 мм); 7,1 г
Фр. II, т. кип. 161° (9 мм); 4,2 г

Фракция I является β-меркаптоэтилэтилмеркаптаном $C_2H_5SCH_2CH_2SH$. Выход 58,6% от теорет.

После повторной разгонки вещество имеет т. кип. 60° (9 мм); n_D^{20} 1,5273; d_4^{20} 1,0337; найдено *MR* 36,47; вычислено *MR* 36,53.

	Найдено %:	C 39,67; 39,62;	H 8,33; 8,36;	S 52,05; 52,09
$C_4H_{10}S_2$.	Вычислено %:	C 39,30;	H 8,24;	S 52,46

В литературе для этого вещества указана т. кип. 188° при атмосферном давлении [19].

Меркаптан является устойчивым и не разлагается в присутствии крепкой соляной кислоты; изомерный α-меркаптоэтилэтилмеркаптан

$$CH_3-CH(SH)-S-C_2H_5$$

под влиянием кислоты должен распадаться с образованием тритиоацетальдегида подобно ранее описанным α-алкоксиэтилмеркаптанам [20].

Фракция II не дает кислой реакции с метилоранжем при приливании избытка сулемы и является β,β'-димеркаптоэтилдиэтилсульфидом. Выход 40,3% от теорет. При комнатной температуре застывает в кристаллическую массу. Имеет n_D^{20} 1,5460; d_4^{20} 1,0542; найдено *MR* 63,21, вычислено *MR* 63,04.

	Найдено %:	C 45,97; 45,92;	H 8,74; 8,66;	S 45,74; 45,35
$C_8H_{18}S_3$.	Вычислено %:	C 45,66;	H 8,62;	S 45,72

Этот трисульфид по литературным данным имеет т. кип. 173—175° (21 мм) и т. пл. 17° [20].

Сероводород присоединяется к винилэтилсульфиду в присутствии следов кислорода исключительно против правила Марковникова.

VI. Полимеризация винилэтилсульфида

а) Полимеризация винилэтилсульфида под действием $FeCl_3$ и $SnCl_2$. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полимеризация винилэтилсульфида под действием $FeCl_3$ и $SnCl_2$. Исходные количества винилэтилсульфида 2,65 г или 3 мл

№ опыта	Катализатор — спиртовой раствор в каплях		Выход смолистого остатка в г	Количество непрореагировавшего мономера в г
	1%-ный $SnCl_2$	5%-ный $FeCl_3$		
1	2	—	0,1	2,3
2	4	—	0,1	2,3
3	—	1	0,1	2,4
4	—	2	0,1	2,2
5	—	3	0,3	2,2
6	—	—	0,1	2,3

Полимеризация проводилась в запаянных ампулах, нагревавшихся с перерывами в течение 54 час. до 50°. Из данных табл. 2 ясно, что $SnCl_2$ и $FeCl_3$ в этих условиях не вызывают полимеризации винилэтилсульфида. Внесение катализатора в кипящий продукт не увеличивает выхода полимера, в то время как винилэтиловый эфир в таких условиях дает высоковязкие полимеры с хорошими выходами [11, 12].

б) Полимеризация винилэтилсульфида под действием солнечного света. 2,5 г винилэтилсульфида помещено в запаянной стеклянной ампулке на солнечный свет. На десятый день вещество приобрело глицеринообразную консистенцию. Через 2,5 месяца при разгонке в токе сухого азота выделено 0,8 г мономера (n_D^{20} 1,4768). Полимер в количестве 1,5 г освобожден от мономера в вакуум-эксикаторе вначале при комнатной температуре, а затем при 40—45°. Выход полимера составляет 60% от теорет. Полимер растворим на холоде в диоксане, дихлорэтане, серном эфире, но не растворим в этаноле. Молекулярный вес криоскопическим способом определить не удалось ввиду незначительной депрессии; таким образом, молекулярный вес выше 5000.

Найдено %: C 54,58; 54,53; H 9,21; 9,17; S 36,09; 36,33
$(C_4H_8S)_n$. Вычислено %; C 54,49; H 9,14; S 36,37

в) Полимеризация винилэтилсульфида в присутствии азонитрила изомасляной кислоты. 5 г винилэтилсульфида в присутствии 0,01 г азонитрила изомасляной кислоты (0,2 вес. %) нагревались непрерывно в запаянной ампуле в термостате до 60° в течение 80 час. По окончании нагревания содержимое ампулы растворено в 10 мл сухого бензола и раствор медленно влит в 200 мл сухого метанола. Переосаждение проводилось дважды, после чего выход полимера составил 2,5 г (50%, считая на взятый винилэтилсульфид). Количество непрореагировавшего мономера, определенное титрованием 0,1 N NaOH, после добавления избытка сулемы к метанолу, применявшемуся для переосаждения, составляет 2,45. Полимер высушивался до постоянного веса в вакууме при 60°.

Найдено %: C 54,86; 55,01; H 9,14; 9,03; S 36,27; 36,27
$(C_4H_8S)_n$. Вычислено %: C 54,49; H 9,14; S 36,37

V. Взаимодействие винилэтилсульфида с сулемой

а) Взаимодействие винилэтилсульфида со спиртовым раствором сулемы. 0,13 г винилэтилсульфида обработано 4,5 мл 20%-ного раствора сулемы в этаноле и оставлено на ночь. Выпавший осадок отфильтрован, промыт спиртом, эфиром и высушен в вакууме до постоянного веса. Выход осадка 0,37 г, или 96,2% от теоретич. Этилмеркаптомеркурхлорид был перекристаллизован из кипящего ксилола, промыт спиртом, эфиром и высушен в вакууме; при нагревании до 200° он не плавился, а медленно разлагался при $\sim$ 300—350°, что соответствует литературным данным [21].

Найдено %: S 10,78; 10,73
C_2H_5SHgCl. Вычислено %: S 10,79

Выше было показано, что при обработке сульфида 20%-ным раствором сулемы в этаноле хлористый водород выделяется также количественно в соответствии с уравнением (6); последующее титрование 0,1N NaOH служит количественным методом анализа сульфида.

б) Взаимодействие винилэтилсульфида с водным раствором сулемы. 1,1 г винилэтилсульфида внесено в 75 мл водного раствора сулемы (4,1 г $HgCl_2$ на 75 мл воды). На следующий день реакционная смесь была перенесена в колбу и разогнана при непрерывном пропускании сухого азота. Водная часть собиралась в приемниках, а пары пропускались через ловушку со спиртом, которая охлаждалась смесью снега с солью. Содержание ловушки имело сильный запах ацетальдегида и окрашивалось в малиновый цвет при приливании фуксиносернистой кислоты, а водный отгон показывал кислую реакцию в присутствии метилоранжа. Выпавший осадок весил 3,13 г (выход 87% от теоретич.). Осадок был обработан, как указано в предыдущем опыте, и при нагревании до 200° не плавился, т. е. имел свойства этилмеркаптомеркурхлорида.

в) Взаимодействие винилэтилсульфида с эфирным раствором сулемы. 70,1 г винилэтилсульфида смешивалось с 25 мл эфирного раствора сулемы (1 г сулемы в 25 мл абсолютного эфира). При стоянии выпадает розовый осадок, который при удалении эфира начинает быстро менять свою окраску от розовой в лиловую, а затем в черную. Осадок разлагается при 32—34°, спекаясь в черный комочек.

Найдено %; C 10,15; 10,21; H 1,97; 1,84; S 8,05; 7,86
$C_{12}H_{24}S_3 \cdot 4HgCl_2$. Вычислено %: C 10,55; H 1,76; S 7,04

Такому составу приблизительно соответствует формула

$$4HgCl_2 \cdot 3C_2H_5 - SCH = CH_2.$$

Полученная комплексная соль винилэтилсульфида с сулемой является нестойкой и легко разлагается при обработке спиртом или водой. При этом водный или спиртовый раствор приобретает альдегидную реакцию и кислотность, а розовая комплексная соль переходит в белый неплавкий осадок этилмеркаптомеркурхлорида (табл. 3), однако превращение это происходит не количественно.

Таблица 3

Разложение комплексной соли водой и спиртом

№ опыта	Навеска сульфида в г	Навеска $HgCl_2$ в г в 50 мл серного эфира	Выход розовой комплексной соли в г	Осадок обработан	Выход этилмеркаптомеркурхлорида в %
1	1,15	4	5,4	H_2O	23
2	1,05	4	5,2	C_2H_5OH	21

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия синтеза винилэтилсульфида с выходом в 60%.

2. Показано, что меркаптан и сероводород присоединяются к винилэтилсульфиду на воздухе и в присутствии следов кислорода против правила Марковникова, а в присутствии гидрохинона, а также кислого катализатора SO_2 присоединение меркаптана протекает в соответствии с этим правилом.

3. Показано, что полимеризация винилэтилсульфида в присутствии ионных катализаторов $FeCl_3$ и $SnCl_2$ не имеет места, но происходит в присутствии азонитрила изомасляной кислоты, при действии солнечного света и длительном хранении.

4. Реакция взаимодействия винилэтилсульфида с сулемой в спиртовом и водном растворах приводит к образованию меркурированной соли этилмеркаптана, а в эфирном — к образованию неустойчивой комплексной соли, разлагающейся при действии воды и спирта.

5. Показано, что винилэтилсульфид, являясь сернистым аналогом винилэтилового эфира, вместе с тем проявляет значительно бо́льшую склонность к реакциям присоединения против правила Марковникова, носящим свободнорадикальный характер.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Прилежаева и М. Ф. Шостаковский, Синтезы органических препаратов (ИОХ АН СССР), сб. 2, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 54.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 3, 517.
3. D. Stromholm, Ber. **33**, 840 (1900).
4. J. Loevenich, I. Losen, A. Dierichs, Ber. **60**, 950 (1927).
5. F. F. Doumani, ам. пат. 2402878, 25/VI. 1946, C. A. **40**, 6946 (1946).
6. W. Reppe, F. Nicolai, I. G. Farbenindustrie, герм. пат. 625660, 3/VIII. 1934; C. I, **1936**, 3908; англ. пат. 444689, 24/III. 1936; C. A. 5594 (1936).
7. W. Reppe, F. Nicolai, I. G. Farbenindustrie, герм. пат. 617543, 24/IX. 1933; C. A. 733 (1936); швейц. пат. 826991, 2/VIII. 1934; C. **1935**, 4, 3440; франц. пат. 777427, 18/VIII. 1934; C. **1935** 4, 3441.
8. W. Reppe, Acetylene Chemistry, P. B. Report 18852-S, 1949, стр. 58.
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, № 2, 357.
10. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 2, 303.
11. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 212—256.
12. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, В. А. Гладышевская, ЖПХ **15**, 112 (1952).
13. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Н. И. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, № 1, 63.
14. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Усп. хим. **19**, 545 (1950).
15. F. Ewerlof, Ber., **4**, 716 (1871).
16. R. Otto, J. prakt. Chem. **36**, 437 (1887).
17. Л. А. Чугаев и К. Иванов, Z. anorg. Chem. **135**, 157 (1924).
18. E. Fromm, Ann. **253**, 140 (1889).
19. R. Demuth, V. Meyer, Ann. **240**, 311 (1887).
20. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, № 3, 284.
21. O. B. Helfrich, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1223 (1920).
22. G. Sachse, Ber. **54**, 1849 (1921).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. В. ЖЕБРОВСКИЙ и М. А. МЕДЕЛЯНОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛОВЫХ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

В нашем сообщении [1] о взаимодействии винилалкиловых эфиров (винилэтилового и винилбутилового) с глицерином показано, что подвижные водороды свободных гидроксилов вытесняют алкоксильные группы из неполных смешанных ацеталей с образованием циклических ацеталей глицерина. В результате этих превращений были получены следующие ацетали:

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \quad\quad\;\; \rangle CHCH_3 \\ CH-O \\ | \\ CH_2-OH \\ \quad (I) \end{array} \qquad \text{и} \qquad \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \qquad\quad \diagdown \\ CHOH \quad\; CHCH_3 \\ | \qquad\quad \diagup \\ CH_2-O \\ \quad (II) \end{array}$$

В связи с открытием этого метода синтеза циклических ацеталей представлялось интересным изучить реакцию взаимодействия простых виниловых эфиров с полиатомными спиртами, такими, как, например, поливиниловый или полиаллиловый, которые еще больше обогащены содержанием OH-групп по сравнению с гликолем и глицерином. В этом случае реакцию можно представить следующей схемой:

$$\cdots CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}\cdots + CH_2=CHOR \xrightarrow{HCl}$$

$$\rightarrow \cdots CH_2-\underset{\underset{\underset{RO}{|}}{O-CHCH_3}}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}\cdots \rightarrow \cdots CH_2-\underset{O}{CH}-CH_2-\underset{O}{CH}\cdots + ROH,$$

$$\text{(где оба O связаны с } \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \text{)} \qquad (III)$$

где R — алкил или арил.

В литературе имеется указание лишь о возможности взаимодействия поливинилового спирта с низшими алкилвиниловыми эфирами [2].

Нашими исследованиями было установлено, что при взаимодействии алкил- и арилвиниловых эфиров с поливиниловым спиртом образуется полиацеталь поливинилового спирта (III) и соответствующий одноатомный спирт, т. е. реакция протекает аналогично синтезу ацеталей из глицерина. Образование полиацеталей поливинилового спирта при взаимодействии последнего с виниловыми эфирами идет, очевидно, также через

смешанный неполный ацеталь, который, будучи неустойчив, претерпевает изменение с образованием циклических полиацеталей и выделением одноатомного спирта. При избытке винилового эфира выделившийся спирт или фенол реагирует с избытком винилового эфира, образуя соответствующий ацеталь. Такое представление подтверждается, во-первых, тем, что в ходе синтеза полиацеталей не было обнаружено практически заметных количеств ацетальдегида, а во-вторых,— большими выходами продуктов реакции ацеталирования.

Исследование реакции, происходящей при взаимодействии поливинилового спирта с простыми виниловыми эфирами, проводилось на примере винилбутилового и винилфенилового эфиров при различных соотношениях исходных компонентов и различных количествах и видах катализатора, с целью обеспечения условий, исключающих возможность гидролиза винилового эфира. Анализ полученных полиацеталей поливинилового спирта показал, что замещение гидроксильных групп полиспирта протекает при различных условиях ведения реакции с достаточной полнотой, достигая 95—97% от теорет.

Наблюдаемые расхождения между аналитическими и расчетными данными элементарного состава полиацеталей, несколько превышающие принятые нормы для индивидуальных соединений, следует объяснить природой высокополимерных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась с образцом поливинилового спирта, имеющим следующую характеристику: содержание ацетатных групп — 1,82%; кислотное число — 1,1; содержание летучих веществ, определенных высушиванием до постоянного веса над хлористым кальцием, — 3,31%; удельная вязкость 1%-ного водного раствора по вискозиметру Оствальда — 1,93. Поливиниловый спирт был доведен до высокодисперсного состояния измельчением в шаровой мельнице и просеиванием через сито в 10 000 отв/см^2.

Виниловые эфиры имели следующие показатели: винил-н. бутиловый — т. кип. 93—94°; n_D^{20} 1,4030; винилфениловый — т. кип. 46—47° (11—12 мм); n_D^{20} 1,5228.

Методика проведения работы

Синтез проводился в трехгорловой колбе, снабженной мешалкой, ртутным затвором, термометром и обратным холодильником, соединенным со спиральным приемником, охлажденным до —40—60°. Поливиниловый спирт и виниловый эфир суспендировались в хлороформе в течение получаса. Затем вносился катализатор (соляная кислота) и реакция проводилась при комнатной температуре либо при нагревании до 50°. По окончании реакции, которое определялось по образованию однородного прозрачного раствора, реакционная масса нейтрализовалась аммиаком; продукт реакции осаждался серным эфиром, затем промывался 150 мл дистиллированной воды и высушивался на воздухе.

При работе с винилбутиловым эфиром перед осаждением продукта серным эфиром основная масса летучей части отгонялась под вакуумом, которая улавливалась в приемниках и двух спиральных ловушках, охлажденных до —40—60°. Высушенный продукт очищался двукратным переосаждением его из ацетонового раствора дистиллированной водой, высушивался до постоянного веса над хлористым кальцием и подвергался анализу. Половина серного эфира от осаждения подвергалась перегонке для выделения летучих продуктов реакции, а вторая половина его переносилась во взвешенную фарфоровую чашку и испарялась на воздухе. Испарению на воздухе подвергались также промывные воды, а равно аце-

Таблица

Анализ полиацеталей, полученных при взаимодействии виниловых эфиров с поливиниловым спиртом

Наименование компонентов и их соотношение			Условия проведения опыта			Элементарный состав				Химический состав			Относит. вязкость 1%-ного раств. в дихлорэтане	Выход полиацеталя в % к расчетному
						найдено		вычислено						
поливиниловый спирт в г звена	винилбутиловый эфир в г-мол.	винилфениловый эфир в г-мол.	колич. катализатора в г	температура в °C	время	%C	%H	%C	%H	гидроксильное число	HO-групп в %	ацетальных групп в %		
+	—	—	—	—	—	53,29	9,22	54,54	9,09	1064,0	32,3	—	—	—
						53,15	9,02							
1	0,5	—	0,146	50	5 мин.	61,07	8,74	62,32*	8,36	113,58	3,40	43,77	3,67	93,0
			HCl			61,35	8,92			116,40	3,54	44,42		
1	1	—	0,292	50	8 мин.	61,83	8,73	62,29	8,80	120,0	3,65	44,20	3,70	92,0
			HCl			61,65	8,97			120,0	3,65	44,41		
1	0,5	—	0,042	18—20	48 час.	60,92	8,88	62,42	8,79	95,10	2,88	43,39	3,71	91,0
			HCl			61,10	9,11			99,80	3,03	43,12		
1	1	—	0,131	50	10 мин.	61,07	9,31	61,83	8,82	188,0	5,73	43,35	4,56	86,2
			H_3PO_4			61,33	9,14							
1	—	0,5	0,218	50	2 час. 40 мин.	62,35	9,01	62,29	8,80	115,90	3,54	43,76	3,87	98,7
			HCl			62,20	9,09			120,40	3,65	43,29		
1	—	1	0,146	50	2 час. 50 мин.	62,34	9,00	61,80	8,82	196,20	5,95	42,38	6,31	90,7
			HCl			62,34	8,99			185,30	5,64	42,41		

* $\ldots CH_2(CH - CH_2 - CH)_x - CH_2(CH - CH_2)_y \ldots$

$$\begin{array}{l}\ldots CH_2(\underset{\diagdown}{CH} - CH_2 - \underset{\diagup}{CH})_x - CH_2(\underset{|}{CH} - CH_2)_y\ldots \\ \quad\quad O\quad\quad O \quad\quad\quad\quad\quad OH \\ \quad\quad\quad CH \\ \quad\quad\quad\ | \\ \quad\quad\quad CH_3\end{array}$$

тоноводные растворы от переосаждения поливинилацеталей. Выделенные при этом продукты учитывались в общем балансе.

Анализ очищенного и высушенного поливинилацеталя проводился следующим образом: определение ацетальных групп проводилось по методике, разработанной Соловейчик и Баландиной [3] для анализа поливинилбутираля. Гидроксильные числа определялись по уксуснопиридиновому методу Варлея и Белсинга [4]. Данные анализа поливинилацеталей сведены в таблицу.

Жидкие продукты реакции, несмотря на многократную перегонку, не удалось очистить от следов хлороформа. Бутиловый спирт и дибутилацеталь имели примесь хлороформа (который был установлен пробой по Бельштейну), благодаря чему константы их несколько отличались от приведенных к литературе. Продукты реакции поливинилового спирта с виниловыми эфирами обладают хорошей растворимостью в этиловом спирте, кетонах, ацетатах, ароматических и хлорированных углеводородах.

Взаимодействие винил-н.бутилового эфира с поливиниловым спиртом

а) При соотношении 0,5 моля винил-н.бутилового эфира на звено поливинилового спирта. Поливинилового спирта 4,4 г (0,1 г-звена) и винил-н. бутилового эфира 5,0 г (0,05 г-мол.) суспендировались в течение 0,5 часа в 30 мл хлороформа. После внесения 10 капель соляной кислоты (0,146 г) и нагрева до 50° реакция протекла за 5 мин. Выход очищенного полиацеталя 5,3 г (93% от теорет.). Из эфирного раствора выделено 1,08 г (29,2% от теорет.) бутилового спирта, содержащего трудно отделимую примесь хлороформа. Температура кипения бутилового спирта 113—114°; n_D^{20} 1,4032; он бурно реагировал с металлическим натрием, давал характерную для спиртов окраску по реакции Агюлона [5], а также показывал присутствие хлора пробой по Бельштейну.

б) При соотношении 1 моля винилбутилового эфира на звено поливинилового спирта. Поливинилового спирта 4,4 г (0,1 г звена) и винил-н.бутилового эфира 10 г (0,1 г-мол.) суспендировались в течение 0,5 часа в 30 мл хлороформа. Через 5 мин. после внесения 20 капель соляной кислоты (0,292 г HCl) температура реакционной смеси поднялась с 50 до 58°. Через 8 мин. с момента внесения катализатора реакция закончилась. После очистки получено 5,23 г (92% от теоретич.) полиацеталя. При перегонке эфирного раствора выделены:

Фр. I, т. кип. 38—41° (15 мм); 2,15 г; n_D^{20} 1,4045
Фр. II, т. кип. 74—78° (15 мм); 2,71 г; n_D^{20} 1,4115

После вторичной перегонки фракции I выделено вещество, кипящее при 113—114°; n_D^{20} 1,4028, с характерным запахом бутилового спирта, бурно реагирующее с металлическим натрием.

После двукратной перегонки фракции II выделено вещество, кипящее при 77—80° (15 мм) и имеющее d_4^{20} 0,8319 и n_D^{20} 1,4118. Константы его несколько отличаются от литературных данных для дибутилацеталя: т. кип. 184—185°; d_4^{20} 0,8267; n_D^{20} 1,4090 [6], что, как нами уже указывалось выше, объясняется примесью хлороформа, отделить который не представлялось возможным.

Найдено %: C 68,50: 68,40; H 12,57; 12,60
$C_{10}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 68,97; H 12,65

в) Опыт в присутствии следов катализатора (соляной кислоты). Описанные опыты взаимодействия $^1/_2$ моля

и 1 моля винил-н.бутилового эфира на звено поливинилового спирта были проведены при сравнительно большом количестве водной соляной кислоты и повышенной температуре, что само по себе могло обусловить гидролиз винилового эфира. Поэтому попутно были поставлены опыты с незначительным количеством соляной кислоты. При тех же количествах и соотношениях исходных веществ опыты были проведены в присутствии трех капель соляной кислоты (0,042 г) при комнатной температуре. В этих условиях при дозировке $^1/_2$ г-мол. винилбутилового эфира на звено поливинилового спирта реакция закончилась через 48 час. В результате обработки полученного раствора по методике, описанной выше, было получено 5,23 г (91% от теорет.) очищенного полиацеталя и 0,89 г (24% теорет.) бутилового спирта (т. кип. 113—114°, n_D^{20} 1,3982).

г) Опыт с фосфорной кислотой (в качестве катализатора). Для исключения влияния воды на реакцию взаимодействия поливинилового спирта с виниловыми эфирами был проведен опыт в присутствии безводной фосфорной кислоты (5 капель, 0,1315 г) при нагревании до 50°. Реакция протекала в течение 10 мин. с подъемом температуры смеси до 61,5°. Для опыта взято 4,4 г поливинилового спирта и 10 г (0,1 г-мол.) винилбутилового эфира. В результате реакции выделено 4,95 г очищенного полиацеталя (86,2% от теорет.) и 5,65 г (65% от теорет.) дибутилацеталя с т. кип. 77—80° (15 мм); n_D^{26} 1,4096; n_D^{20} 1,4120.

Анализ дибутилацеталя

Найдено %: C 68,33; 68,28; H 12,66; 12,57
$C_{10}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 68,97; H 12,65

Взаимодействие винилфенилового эфира с поливиниловым спиртом

а) При соотношении 0,5 мол. винилфенилового эфира на звено поливинилового спирта. 6,6 г поливинилового спирта и 9,0 г (0,075 г-мол.) винилфенилового эфира суспендировали в течение получаса в 45 мл хлороформа. Через 2 час. 40 мин. после внесения 15 капель соляной кислоты (0,218 г) и нагревания при 50° реакция закончилась с подъемом температуры смеси до 58°. Выход очищенного полиацеталя 8,34 г (98,7% от теорет.).

Эфирный раствор разделен на 2 части, перенесен в 2 фарфоровые чашки и растворитель испарен на воздухе. В первой чашке после испарения получено 3,45 г (49,3% расчетного количества) окрашенного сиропообразного вещества, имеющего n_D^{20} 1,5412 и дающего характерную для фенола окраску с хлорным железом. Остаток после испарения эфира во второй чашке использован для отгонки фенола с водяным паром. Для количественного определения выделенного фенола был использован метод Коппешаара [7]. Оттитровано фенола — 1,752 г.

б) При соотношении 1 моля винилфенилового эфира на звено поливинилового спирта. Смесь поливинилового спирта 4,4г (0,1 г-звена) и винилфенилового эфира 12,0 г (0,1 г-мол.) суспендировалась в течение получаса в 30 мл хлороформа. После внесения 10 капель соляной кислоты (0,146 г) и нагревания при 50° реакция закончилась через 2 час. 50 мин. Выход очищенного полиацеталя —5,17 г (90,7% от теорет.).

После испарения эфира получено 8,65 г сиропообразного окрашенного вещества, имеющего n_D^{20} 1,5522; из последнего после многократных перегонок под вакуумом выделено: 1,98 г (18,5% от расчетного количества) вещества: т. кип. 169° (28 мм), n_D^{20} 1,5565, отвечающего дифенилацеталю, и 0,21 г кристаллического фенола.

Анализ дифенилацеталя

Найдено %: C 77,97; 78,02; H 6,79; 6,81
$C_{14}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 78,51; H 6,54

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция взаимодействия поливинилового спирта с винилбутиловым и винилфениловым эфирами, при различных соотношениях компонентов.

2. Показано, что при взаимодействии винилбутилового и винилфенилового эфиров с поливиниловым спиртом реакция протекает с образованием полиацеталей поливинилового спирта.

3. Получение полиацеталей поливинилового спирта, возможно, идет через стадию образования смешанных ацеталей с последующей их циклизацией.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский и М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 1,166.
2. J. W. Coperhaver, M. H. Bigelow, Acetylene und Carbon Monoxide Chemistry, стр. 40—52.
3. Е. С. Соловейчик и В. А. Баландина, Зав. лаб. № 9, 1051 (1947).
4. В. С. Киселев, Руководство к практич. занятиям по технологии пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948, стр. 58—60.
5. Р. Шрайнер, Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ, ИЛ, 1950, стр. 101.
6. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 6, 937 (1946).
7. К. А. Андрианов и Д. А. Кардашев, Практические работы по искусственным смолам, Госхимиздат, стр. 28. М.—Л. 1946.

В № 1 журнала за 1954 г. в статье М. Ф. Шостаковского и А. В. Богдановой «Стабилизация α-галоидированных эфиров» отсутствует список литературы, который приводится ниже,

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ 17, 565 (1947).
2. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ, 20, 1315 (1950).
3. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ, 20, 1326 (1950).
4. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 3, 321.
5. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ, 21, 388 (1951).
6. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ, 21, 395 (1951).
7. A. Lieben, Ann. 146, 180 (1868).
8. O. Jacobson, Ber.4, 215 (1871).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

V. V. Korshak and S. V. Rogozhin

В. В. КОРШАК и С. В. РОГОЖИН

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 61. О ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Распад адипиновой кислоты с выделением угольного ангидрида при ее поликонденсации с гексаметилендиамином впервые обнаружен одним из нас совместно с Замятиной [1]. Было показано большое значение разложения кислоты для реакции поликонденсации, что заставило более внимательно исследовать эту реакцию в условиях поликонденсации для различных дикарбоновых кислот.

Систематическое изучение реакции декарбоксилирования дикарбоновых кислот при их нагревании было проведено нами на примере щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, пробковой, азелаиновой и себациновой кислот [2, 3]. Оказалось, что распад дикарбоновых кислот при нагревании протекает с образованием угольного ангидрида, монокарбоновых кислот и в некоторых случаях — циклических кетонов и других продуктов реакции. Образование монокарбоновой кислоты можно представить следующей реакцией:

$$HOOC\,(CH_2)_n\,COOH \rightarrow CH_3\,(CH_2)_{n-1}\cdot COOH + CO_2.$$

С увеличением длины углеродной цепи кислоты возрастает ее стойкость к действию высокой температуры и соответственно повышается температура декарбоксилирования от 140° у малоновой кислоты до 350° у себациновой. Было отмечено, что кислоты с четным числом атомов углерода разлагаются при более высокой температуре, чем кислоты с нечетным числом атомов углерода, имеющие углеродную цепь длиннее на один атом углерода. Полученные результаты привели к выводу, что при поликонденсации дикарбоновых кислот необходимо обеспечить такой температурный режим, чтобы устранить распад кислоты. Превращение дикарбоновых кислот вследствие их декарбоксилирования в монокарбоновые кислоты или циклические кетоны изменяет соотношение исходных веществ, что приводит к уменьшению молекулярного веса образующихся полимеров, как это было показано одним из нас совместно с Рафиковым [4], Голубевым [5], Колесниковым [6] и др., из-за преждевременной остановки роста цепи [7, 8].

Целью данного исследования являлось выяснение вопроса об изменении процесса разложения дикарбоновых кислот в условиях поликонденсации их с другими бифункциональными соединениями. Присутствие второго соединения, а также наличие их взаимодействия и образование высокомолекулярных соединений в результате реакции должны влиять на поведение дикарбоновых кислот. Большой интерес представляло также изучение влияния декарбоксилирования кислот на процесс образования высокомолекулярных соединений. Для получения ответа на эти вопросы нами было проведено изучение разложения щавелевой, малоновой, янтарной, адипиновой и себациновой кислот в условиях поликонденсации их с этиленгликолем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов

Скорость разложения дикарбоновой кислоты определялась по количеству выделявшейся двуокиси углерода, которая поглощалась либо титрованным раствором щелочи, либо определялась по привесу U-образных трубок, наполненных натронным асбестом. Реакция поликонденсации проводилась в токе сухого азота, предварительно очищенного от кислорода и двуокиси углерода. Схема установки показана на фиг. 1.

Для проведения реакции кислота и этиленгликоль в эквимолекулярном соотношении помещались в пробирку и нагревались на бане из сплава Вуда. В пробирку непрерывно подводился ток сухого азота, очищенного от кислорода и двуокиси углерода. При поликонденсации этиленгликоля с янтарной, адипиновой и себациновой кислотами продолжительность реакции во всех случаях равнялась 9 час. В течение первых 2 час. азот проходил через обратный шариковый холодильник *2* и прямой холодильник *3*, унося с собой углекислоту и другие летучие продукты. Наличие обратного холодильника позволяет избежать потерь исходных веществ из-за их летучести.

После 2 час., когда исходные соединения практически вступают полностью в реакцию, азот, содержащий пары воды и двуокись углерода, проходит только через холодильник *3*, в котором конденсируется основная масса паров воды. Оставшиеся следы паров воды поглощаются в дрекселе *5* с концентрированной серной кислотой и в U-образной трубке с прокаленным хлористым кальцием. Освобожденный от паров воды азот и образовавшаяся в результате разрушения карбоксильных групп двуокись углерода поступают в поглотительную систему, где поглощается двуокись углерода.

Результаты опытов

Опыты поликонденсации этиленгликоля с щавелевой и малоновой кислотами проводились при температурах от 90 до 140°. Поглощение выделяющейся двуокиси углерода производилось раствором едкого натра. Результаты опытов с щавелевой кислотой приведены в табл. 1, а с малоновой кислотой — в табл. 2. В этих опытах не происходило образования полиэфиров, поэтому продукты реакции не подвергались более детальному исследованию.

Таблица 1

Разложение щавелевой кислоты при нагревании с этиленгликолем

№ по пор.	Продолж. нагревания в час.	Количество разложившейся кислоты в процентах при температуре:					
		90°	100°	110°	120°	130°	140°
1	0,5	0,22	0,73	1,90	2,92	5,70	21,90
2	1,0	0,76	1,54	4,90	6,00	14,10	34,50
3	2,0	1,38	3,28	10,40	15,30	29,30	45,60
4	3,0	1,97	4,75	14,50	24,10	42,70	48,60
5	4,0	2,62	6,90	20,50	31,40	49,30	49,80
6	5,0	3,38	9,01	24,30	35,70	49,60	49,90
7	6,0	4,23	11,00	—	40,10	50,00	50,00

В случае янтарной, адипиновой и себациновой кислот при нагревании их с этиленгликолем происходит поликонденсация с образованием полиэфиров. Природа и количество концевых групп полиэфира, а также его

Таблица 2

Разложение малоновой кислоты при нагревании с этиленгликолем

№ по пор.	Продолж. нагревания в час.	Количество разложившейся кислоты в процентах при температуре:				
		90°	100°	110°	120°	140°
1	0,5	1,50	3,10	5,95	16,50	27,30
2	1,0	4,20	6,40	11,90	24,40	33,60
3	2,0	6,70	13,40	20,60	30,30	37,90
4	3,0	9,40	19,30	25,80	36,40	41,40
5	4,0	12,30	22,40	28,50	38,10	43,20
6	5,0	15,60	25,50	31,60	38,10	44,90

Таблица 3

Поликонденсация янтарной кислоты с этиленгликолем

Температура реакции в °С	Колич. отщеп. СООН-групп в %	Характеристика полиэфира						
		расход 0,1*N* щелочи на 1 г полиэфира в мл при определении		колич. отщеп. СООН-групп в %, вычисл. по данным титрования	уд. вязкость 0,5%-ного раствора	молекулярный вес		
		ОН-групп	СООН-групп			по гидроксильным группам	по карбоксильным группам	по вязкости
240	2,81	10,60	10,65	0,51	0,026	945	949	840
250	7,01	8,00	8,25	2,30	0,037	1250	1215	1190
260	14,25	6,25	4,78	20,30	0,053	1600	2095	1680
270	21,30	7,34	4,01	35,30	0,051	1360	2490	1610
280	—	13,67	3,40	68,24	0,030	734	2945	940

Таблица 4

Поликонденсация адипиновой кислоты с этиленгликолем

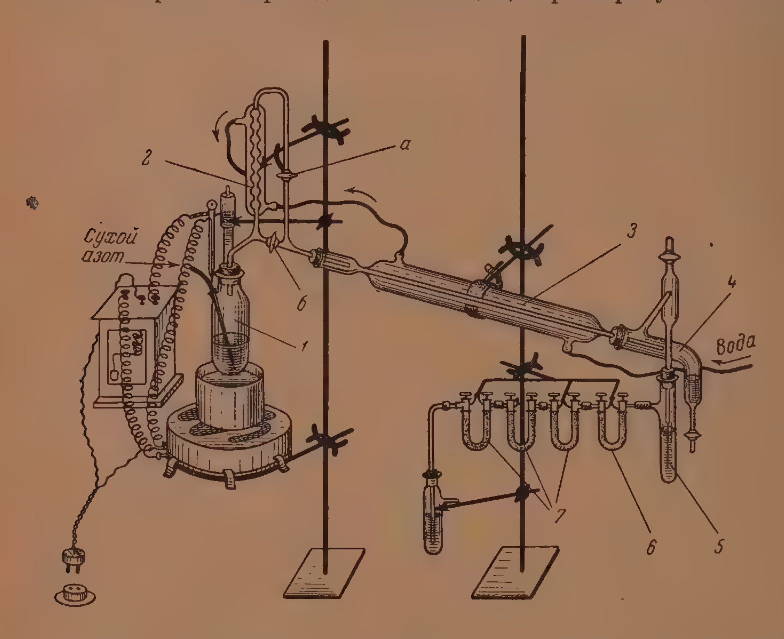
Температура реакции в °С	Колич. отщепившихся СООН-групп в %	Характеристика полиэфира						
		расход 0,1*N* щелочи в мл на 1 г полиэфира при определении		колич. отщеп. СООН-групп в %, вычисл. по данным титрования	удельн. вязкость 0,5%-ного раствора	молекулярный вес		
		ОН-групп	СООН-групп			по гидроксильным группам	по карбоксильным группам	по вязкости
180	0,33	—	31,20	—	0,014	—	320	426
190	0,53	—	31,55	—	0,015	—	317	474
200	0,74	—	22,25	—	0,017	—	448	525
210	1,17	—	13,90	0,10	0,024	—	721	720
220	2,12	12,15	10,00	5,5	0,031	800	1000	945
230	4,75	10,00	7,55	4,20	0,042	1000	1828	1270
240	9,54	4,96	6,24	—	0,056	2020	1600	1670
250	14,65	4,74	4,28	—	0,088	2100	2350	2670
260	—	4,02	3,92	17,10	0,071	2500	2548	2140
270	20,80	6,90	2,95	40,90	0,066	1450	3390	2000
280	29,00	7,70	2,32	65,80	0,049	1300	4300	1470

Таблица 5

Поликонденсация себациновой кислоты с этиленгликолем

Температура реакции в °С	Количество отщепившихся COOH-групп в %	Характеристика полиэфира: расход 0,1N щелочи в мл на 1 г полиэфира на титров. COOH-групп	количество отщепившихся COOH-групп в %, вычисл. по данным титрования	вязкость 0,5%ного раствора	мол. вес: по карбоксильным группам	по вязкости
230	0,002	9,12		0,030	1000	1100
240	0,003	6,48	2,60	0,042	1540	1500
250	0,005	5,20	4,62	0,057	1950	1860
260	0,004	4,36	7,40	0,059	2300	2130
270	0,012	3,68	5,10	0,072	2740	2600
280	0,023	3,22	4,50	0,082	3100	2960

молекулярный вес, в зависимости от температуры реакции, определялись для каждого образца и приведены в таблицах, характеризующих получен-



Фиг. 1. Схема установки для поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями: *1* — ампула для конденсации; *2* — обратный холодильник; *3* — прямой холодильник; *4* — приемник для реакционной воды; *5* — дрексельная склянка с концентрированной серной кислотой; *6* — U-образная трубка с хлористым кальцием; *7* — поглотительные трубки с натронным асбестом

ные результаты. Результаты исследования реакции этиленгликоля с янтарной кислотой приведены в табл. 3, с адипиновой кислотой — в табл. 4, с себациновой кислотой — в табл. 5.

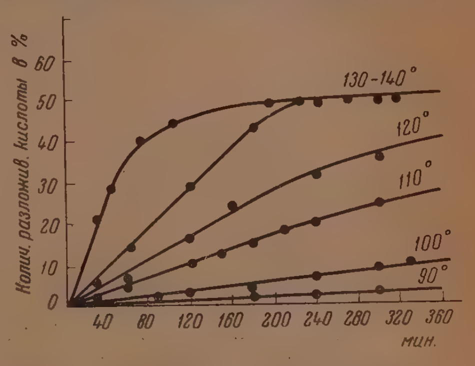
Во второй графе табл. 3 показано количество отщепившихся карбоксильных групп в процентах от общего их количества, рассчитанное по выделившейся двуокиси углерода. Данные пятой графы табл. 3 (количество карбоксильных групп, отщепившихся от полиэфира) вычислены

на основании результатов титрования концевых карбоксильных групп полиэфира и показывают ту недостачу в карбоксильных группах, какая имеется по сравнению с ожидаемым количеством последних, вычисленным на основании определения молекулярного веса по вязкости.

Количество отщепившихся от полиэфира карбоксильных групп является характеристикой степени воздействия высокой температуры на концевые карбоксильные группы полиэфира. Знание этой величины позволяет оценить то различие в термической стойкости карбоксильных групп, которое имеется у исходной кислоты по сравнению с полиэфиром.

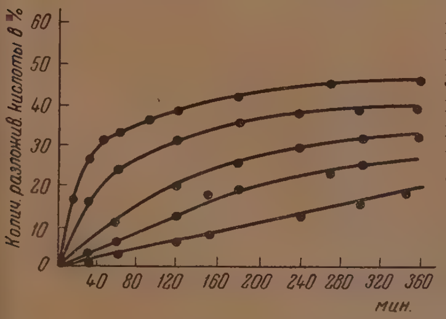
Обсуждение полученных результатов

Исследование разложения дикарбоновых кислот при нагревании в присутствии гликолей, т. е. в условиях поликонденсации, показывает, что разложение дикарбоновых кислот в свободном состоянии протекает значительно медленнее, чем в условиях поликонденсации. Так, нами ранее было установлено, что одна щавелевая кислота ниже 110° и одна адипиновая кислота ниже 240° практически не разлагаются [3, 4]. При нагревании же щавелевой кислоты с этиленгликолем при 110° в течение 5 час. разлагается ~25% кислоты. Точно так же при нагревании адипиновой кислоты с этиленгликолем выделение углекислоты наблюдалось уже при 150°.



Фиг. 2. Разложение щавелевой кислоты при поликонденсации с этиленгликолем

Разложение щавелевой кислоты при взаимодействии ее с этиленгликолем становится заметным уже при 90° и сильно ускоряется с ростом температуры, как это видно из фиг. 2, где приведены графики разложения щавелевой кислоты при различных температурах. Разложение малоновой кислоты при 90° протекает еще более энергично, чем щавелевой. Ускорение с ростом температуры имеет место, но выражено оно не столь резко, как у щавелевой кислоты, что можно отчетливо увидеть из фиг. 3, где показано разложение малоновой кислоты при различных температурах.

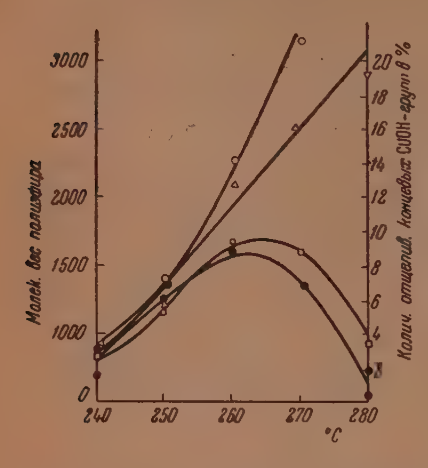


Фиг. 3. Разложение малоновой кислоты при поликонденсации с этиленгликолем

При изучении реакции взаимодействия этиленгликоля с щавелевой и малоновой кислотами в описанных условиях ни в одном случае не наблюдалось образования высокомолекулярных полиэфиров; реакционная смесь после проведения реакции содержит только исходные вещества, продукты их разложения и вещества, образующиеся в результате взаимодействия содержащихся в смеси веществ. Таким образом, незначительную термическую устойчивость щавелевой и малоновой кислот можно считать основной причиной, препятствующей образованию полиэфиров при взаимодействии их с этиленгликолем. В результате отщепления карбоксильных групп щавелевая и малоновая кислоты превращаются со-

ответственно в муравьиную и уксусную кислоты, которые при взаимодействии с гликолями могут давать только низкомолекулярные эфиры.

Янтарная, адипиновая и себациновая кислоты отличаются значительно большей термической стабильностью и при нагревании их с этиленгликолем, как правило, образуются высокомолекулярные полиэфиры. Изучение разложения этих кислот проводилось при более высоких температурах.



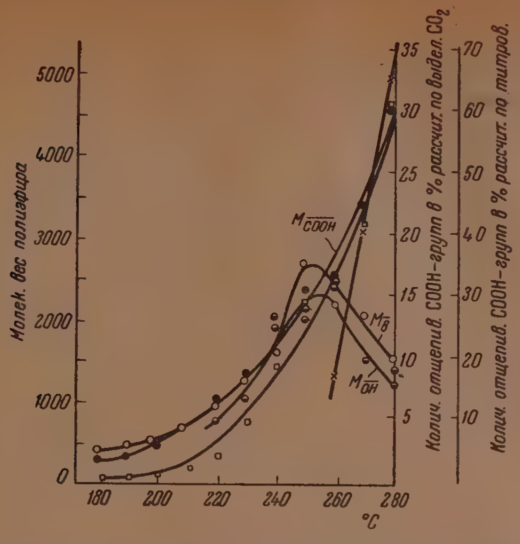
Фиг. 4. Изменение молекулярного веса полиэтиленсукцината и количества отщепившихся карбоксильных групп с изменением температуры поликонденсации янтарной кислоты с этиленгликолем: □— молекулярный вес, определенный по вязкости раствора полиэфира; ●—-молекулярный вес, определенный по гидроксильным группам; △— молекулярный вес, определенный по карбоксильным группам; ○ — количество отщепившихся карбоксильных групп

При нагревании янтарной кислоты с этиленгликолем, начиная с 240°, наблюдается заметное разложение кислоты. На фиг. 4 показано увеличение количества отщепившихся карбоксильных групп с ростом температуры, а также изменение величины молекулярного веса полиэфира, образующегося при этом. В этом случае бросается в глаза то обстоятельство, что молекулярный вес, определенный по карбоксильным группам, растет, в то время как молекулярные веса, определенные по вязкости раствора полиэфира и по гидроксильным группам, достигнув некоторого максимума, начинают падать. Это явление объясняется тем, что вследствие реакции декарбоксилирования происходит уменьшение количества карбоксильных групп в полимере и это приводит к кажущемуся повышению молекулярного веса, в то время как на самом деле молекулярный вес падает, как это видно из определения вязкости раствора полиэфира.

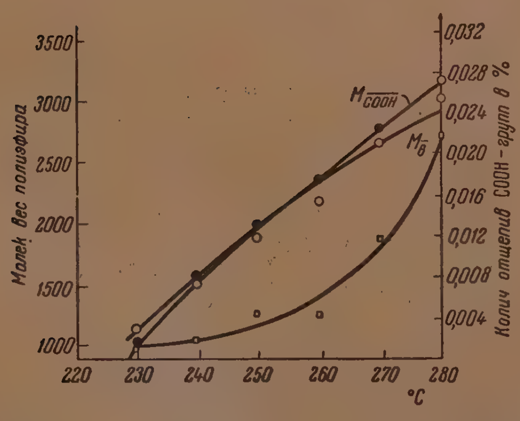
В случае поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой заметное разложение последней начинается с 250° и это проявляется также и в падении молекулярного веса образующегося полиэфира при его определении по вязкости и по гидроксильным группам. В противоположность этому молекулярный вес по карбоксильным группам, так же как и в случае янтарной кислоты, продолжает расти, что объясняется теми же причинами.

На фиг. 5 показано изменение молекулярного веса полиэтиленадипината и количества отщепившихся карбоксильных групп с изменением температуры поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем.

Как мы ранее установили [3], температуры разложения себациновой кислоты лежат за пределами интервала температур, при котором проводилась поликонденсация ее с этиленгликолем, однако и в этом случае наблюдается заметное образование двуокиси углерода при более низких температурах. Себациновая кислота из изученных дикарбоновых кислот является наиболее термически устойчивой, и эта характеристика полностью сохраняет свое значение и в процессе поликонденсации, как это можно увидеть из фиг. 6, где изображено изменение молекулярного



Фиг. 5. Изменение молекулярного веса полиэтиленадипината и количества отщепившихся карбоксильных групп с изменением температуры поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем: ○ — молекулярный вес, определенный по вязкости раствора полиэфира; ◒ — молекулярный вес, определенный по гидроксильным группам; ● — молекулярный вес, определенный по карбоксильным группам; □ — количество отщепившихся карбоксильных групп, рассчитанное по количеству выделяющегося CO_2; × — количество отщепившихся карбоксильных групп, рассчитанное по данным титрования



Фиг. 6. Изменение молекулярного веса полиэтиленсебацината и количество отщепившихся карбоксильных групп с изменением температуры поликонденсации себациновой кислоты с этиленгликолем: ○ — молекулярный вес, определенный по вязкости раствора полиэфира; ● — молекулярный вес, определенный по карбоксильным группам; □ — количество отщепившихся карбоксильных групп

веса полиэтиленсебацината и количества отщепившихся групп с изменением температуры поликонденсации себациновой кислоты с этиленгликолем. При изменении температуры реакции от 230 до 280° увеличение количества выделяющейся углекислоты хотя и имеет место, однако достигает лишь 0,023%, т. е. гораздо меньше, чем у других кислот. Поэтому и рост молекулярного веса в исследуемом интервале температур происходит непрерывно.

В соответствии с этим значения молекулярного веса, определенные по вязкости раствора полиэфира и по карбоксильным группам, не различаются существенным образом, в отличие от остальных исследованных дикарбоновых кислот.

Как уже было отмечено, во всех случаях разложение дикарбоновых кислот в процессе поликонденсации их с гликолями происходит при более низких температурах, чем разложение самих кислот. Причину этого явления мы видим в том, что концевые карбоксильные группы макромолекул полиэфира обладают меньшей термической устойчивостью, чем карбоксильные группы дикарбоновых кислот. Этот вывод подтверждается резким увеличением с ростом температуры расхождения между молекулярными весами полиэфира, определенными по вязкости и по концевым карбоксильным группам. Поскольку разрушаются концевые карбоксильные группы, то, естественно, что определяемое их количество становится все меньше, а поэтому вычисляемый на этом основании молекулярный вес пропорционально возрастает. В случае же, если бы в первую очередь разрушались карбоксильные группы дикарбоновых кислот, то неизбежно имело бы место накопление гидроксильных групп. Так, например, при разложении янтарной и себациновой кислот образуются в основном циклические продукты и блокирование гидроксильных групп продуктами разложения кислот не может иметь места. В этом случае молекулярный вес, определенный по концевым гидроксильным группам, должен был бы оказаться соответственно меньше молекулярного веса, определенного по вязкости раствора полиэфира, в то время как на самом деле различие между их значениями было невелико. Отщепление же концевых карбоксильных групп с выделением двуокиси углерода приводит к образованию неопределяемых концевых алкильных групп, и такое представление находится в соответствии с наблюдавшимися фактами.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние температуры на процесс поликонденсации этиленгликоля с щавелевой, малоновой, янтарной, адипиновой и себациновой кислотами.

2. Найдено, что в присутствии этиленгликоля сильно ускоряется процесс декарбоксилирования, в результате которого в случае щавелевой и малоновой кислот совсем не образуются полиэфиры, а в случае янтарной и адипиновой кислот имеет место понижение молекулярного веса полиэфира с ростом температуры реакции.

3. Найдено, что в присутствии гликолей температура декарбоксилирования дикарбоновых кислот сильно снижается.

4. Установлено, что выделение двуокиси углерода происходит за счет разрушения концевых карбоксильных групп у молекул полиэфира.

5. Показано, что разрушение концевых карбоксильных групп затрудняет нормальное течение процесса поликонденсации и приводит к получению полиэфиров с небольшим молекулярным весом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН **1945**, № 6, 609.
2. В. В. Коршак и С. В. Рогожин, ДАН **76**, 539 (1951).
3. В. В. Коршак и С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, № 3, 531.
4. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ДАН 48, 36 (1945).
5. В. В. Коршак и В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН **1946**, № 2, 185.
6. В. В. Коршак, Г. С. Колесников и А. В. Харчевникова, ЖОХ 18, 198 (1948).
7. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков и В. А. Замятина, В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 3.
8. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1950, стр. 311.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

В. В. КОРШАК и И. А. ГРИБОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 63. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИИЗОЦИАНАТОВ С ГЛИКОЛЯМИ

Солонина еще в 1887 г. впервые открыл способность различных мономеров вступать в реакцию совместной полимеризации [1]. Он нашел, что эфиры аллилового спирта и сернистый ангидрид способны вступать в реакцию совместной полимеризации, образуя высокомолекулярные соединения—полисульфоны [1, 2]. Подобные реакции совместной полимеризации, иногда не совсем удачно называемые гетерополимеризацией [3], принадлежат к числу мало исследованных превращений, закономерности которых еще во всех деталях не изучены. Особенно мало исследована совместная полимеризация диизоцианатов с гликолями, приводящая к образованию полиуретанов, являющихся полиамидоэфирами угольной кислоты [4].

Лизер и Макура [5], а также Байер [6] с сотрудниками [7] и Хохтлен [8] описали условия проведения реакции между диизоцианатами или триизоцианатами, с одной стороны, и многоатомными спиртами — с другой, и охарактеризовали свойства образующихся продуктов. Стрепихеев, Артемьев и Шмидт [9] исследовали влияние природы гликолей и растворителей и соотношения исходных веществ на свойства продуктов этой реакции. В результате этих исследований многое стало известно об условиях получения продуктов этой реакции, их свойствах и областях применения. Но остался еще почти не затронутым вопрос об общей картине протекающих при этом превращений и механизме протекающих реакций. С целью выяснения этих вопросов и было предпринято данное исследование. Полученные нами результаты частично уже опубликованы [10, 11].

Нами была изучена реакция совместной полимеризации диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем, продукты которой растворимы в нитробензоле, вследствие чего можно было весь процесс от начала до конца провести в гомогенной среде и избежать тех затруднений, с какими связано исследование реакций, протекающих в гетерофазной системе:

$$x\,OCN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NCO + x\,HO(CH_2)_4OH \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\cdots - CONH-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NHCOO(CH_2)_4O - \cdots\right]_x.$$

Сначала мы определили влияние продолжительности нагревания на величину удельной вязкости реакционного раствора при температуре 145°. Исследуемый раствор диизоцианата дифенилметана и тетраметиленгликоля, взятых в эквимолекулярных количествах и растворенных в нитробензоле, нагревался в вискозиметре Оствальда, и через определенные промежутки времени определялось время истечения и вычислялась удельная вязкость раствора. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение удельной вязкости реакционного раствора во времени

Продолжит. нагревания в мин.	Удельная вязкость раствора, имеющего исходную концентрацию в мол/л			
	0,0973	0,151	0,175	0,196
30	0,034	0,085	0,164	0,228
60	0,044	0,137	0,257	0,344
90	—	—	0,351	0,474
120	0,091	0,220	0,433	0,579
180	0,129	0,287	0,591	0,831
240	0,170	0,322	0,690	1,047
300	0,176	0,348	—	1,163
330	—	—	0,790	—
360	0,202	0,363	0,836	Выпал осадок
420	0,228	0,363	—	—

По данным табл. 1 построены графики фиг. 1, которые показывают что с течением времени происходит рост молекулярного веса образующихся полимеров.

Для определения влияния времени реакции на величину молекулярного веса образующегося полимера были поставлены опыты с отбором проб через определенные промежутки времени и определением молекулярного веса полученных образцов полимера по измерению вязкости раствора. Полученные результаты приведены в табл. 2 (концентрация диизоцианата 0,352 мол/л, соотношение компонентов эквимолекулярное, растворитель нитробензол).

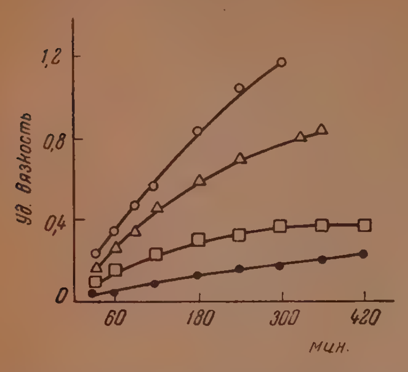
Таблица 2

Изменение молекулярного веса в зависимости от времени

Продолжит. нагревания в мин.	Температура реакции в °С: 145		155	
	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в 85%-ном феноле	молекулярный вес	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в 85%-ном феноле	молекулярный вес
30	0,082	5 000	0,105	6 500
60	0,109	6 700	0,134	8 300
90	0,132	8 200	0,153	9 500
180	0,167	10 300	0,212	13 200
240	0,183	11 400	0,252	15 500
300	0,203	12 600	0,244	15 200
360	0,228	14 600	0,259	16 000
420	0,260	16 700	0,266	16 500
480	0,287	17 800	0,245	15 100
600	0,309	19 200	0,253	15 700

Как видно из фиг. 2, различие в молекулярных весах продуктов, полученных при 145 и 155°, вначале таково, что при более высокой температуре получается полиуретан с большим молекулярным весом. Однако по истечении 6 час. картина меняется и продукт, полученный при более низкой температуре, имеет больший молекулярный вес. Очевидно, это

зависит от того, что при более высокой температуре начинают с большей интенсивностью протекать деструктивные реакции, приводящие к прекращению роста молекул.



Фиг. 1. Зависимость удельной вязкости реакционных растворов различной концентрации от продолжительности реакции: ○ — 0,196 мол/л; △ — 0,175 мол/л; □ — 0,151 мол/л; ● — 0,0973 мол/л

Фиг. 2. Зависимость молекулярного веса полиуретанов от продолжительности реакции ●— при 155°; ○— при 145°

Исследование влияния температуры на рост молекулярного веса полиуретанов проводилось в интервале от 103 до 184° при нагревании эквимолекулярных количеств исходных продуктов одинаковое время (6 час.) в растворе нитробензола, взятого в десятикратном количестве по отношению к сумме исходных реагентов. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость молекулярного веса полиуретанов от температуры реакции

Температура реакции в °C	Свойства полиуретана	
	удельная вязкость 0,5%-ного раствора в 85%-ном феноле	молекулярный вес
103	0,191	12 000
125	0,231	13 000
140	0,280	17 700
145	0,448	27 000
150	0,425	26 500
155	0,344	21 700
165	0,273	16 100
184	0,181	11 600

Таблица 4

Влияние концентрации исходных веществ на молекулярный вес полиуретана

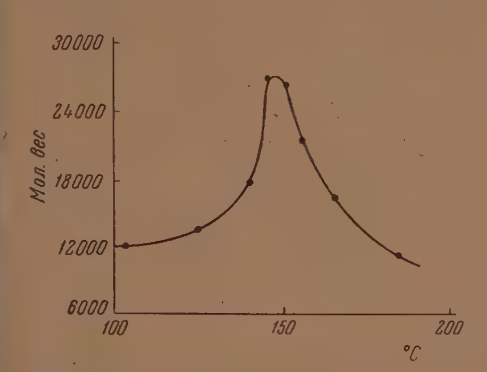
Концентрация реагентов в растворе в г на 1 г нитробензола	Удельная вязкость 0,5%-ного полиуретана в 85%-ном феноле	Молекулярный вес полиуретана
0,039	0,124	7 700
0,055	0,180	10 800
0,084	0,271	16 100
0,150	0,387	24 300

Как видно из графика показанного на фиг. 3, молекулярный вес сильно зависит от температуры реакции при одинаковом времени нагревания. Продукты, полученные при температурах, лежащих в интервале 145—155°, имеют наибольший молекулярный вес. При более низких температурах вследствие низкой скорости реакции процесс, повидимому, не доходит до конца, а при более высоких температурах возрастает роль деструктивных реакций, которые приводят к уменьшению молекулярного веса получаемых продуктов.

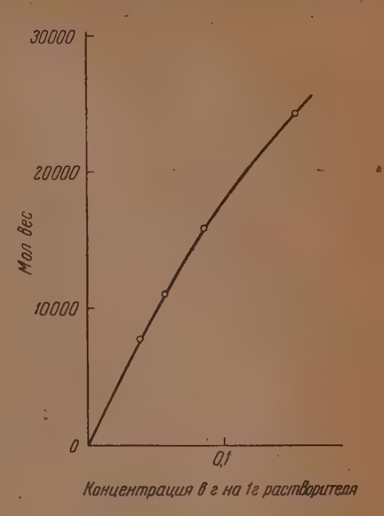
Приведенные выше данные были получены для реакций, в которых исходные вещества были взяты одной какой-либо концентрации. В случае

иных концентраций можно было ожидать значительных отличий в результатах. С этой целью были поставлены опыты, в которых концентрация взятых в эквимолекулярных отношениях исходных веществ изменялась в пределах от 0,027 г до 0,24 г на 1 г растворителя. Реакция проводилась 6 час. при температуре 165°. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Для наглядности эти данные изображены в виде кривой на фиг. 4, из кото-



Фиг. 3. Зависимость молекулярного веса полиуретана от температуры реакции



Фиг. 4. Зависимость молекулярного веса полиуретана от концентрации реагентов в растворе

рой видно, что с увеличением концентрации происходит возрастание молекулярного веса образующегося полимера. Такая же зависимость, как известно, наблюдается при радикальной полимеризации различных непредельных соединений, что объясняется реакцией передачи цепи при участии молекул растворителя [12]. В случае совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями подобная реакция невозможна. Причиной, вызывающей понижение молекулярного веса полиуретанов, получаемых в разбавленных растворах, является, повидимому, с одной стороны, уменьшение скорости реакции вследствие уменьшения числа столкновений молекул исходных веществ и, с другой стороны, можно ожидать усиления таких побочных реакций, как, например, распад тетраметиленгликоля на воду и тетрагидрофуран, что должно привести к нарушению эквивалентного соотношения исходных веществ и пропорциональному понижению молекулярного веса полимера, как это будет показано далее.

Реакция совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями, так же как и всякая другая реакция, в которой участвуют два компонента, должна быть чувствительна к соотношению исходных веществ. Ранее одному из нас удалось показать, что при поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами [13], с гликолями [14], при реакции дигидразинов с диальдегидами [15], так же как при поликонденсации дигалоидопроизводных с ароматическими углеводородами [16], молекулярный вес образующихся полимеров получается максимальным лишь при эквивалентном соотношении исходных веществ, а при наличии избытка одного из них падает пропорционально количеству избыточного компонента. Стрепихеев, Артемьев и Шмидт [9] показали, что и в случае совместной полимеризации гексаметилендиизоцианата с тетраметиленгликолем максимальный молекулярный вес полимера достигается при эквивалентном соотношении исходных компонентов. Однако полученная ими кривая оказалась несимметричной и это заставило нас проверить эту зависимость

на примере диизоцианата дифенилметана. Реакция проводилась при температуре 145° в растворе, содержащем одну часть исходных веществ на десять частей нитробензола. Полученные результаты приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Сополимеризация тетраметиленгликоля с диизоцианатом дифенилметана при избытке последнего

Избыток диизоцианата в мол. %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиуретана в 85%-ном феноле	Молекулярный вес, найденный по вязкости	Молекулярный вес, вычисленный*
0,0	0,448	27 000	∞
11,6	0,190	11 900	3 190
17,4	0,113	9 100	2 200
24,3	0,094	5 800	1 650
48,7	0,077	4 800	950
65,4	0,068	4 200	770
100,4	0,069	4 300	590

Таблица 6

Сополимеризация диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем при избытке последнего

Избыток гликоля в мол. %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиуретана в 85%-ном феноле	Молекулярный вес, найденный по вязкости	Молекулярный вес, вычисленный *
0,5	0,442	27 300	68 000
10,7	0,231	14 000	3 260
20,9	0,112	7 000	1 700
40,2	0,069	4 200	930
50,7	0,073	4 600	760
100,9	0,061	3 800	430

Полученные данные изображены на фиг. 5, где сплошной линией показан найденный, а пунктирной — вычисленный молекулярные веса.

Как видно из фиг. 5, обе ветви кривой симметричны и ход опытной кривой идентичен ходу вычисленной кривой. Это доказывает принципиальную возможность предварительного вычисления молекулярного веса полиуретанов по избытку одного из исходных компонентов.

Интересной особенностью полиуретанов, полученных с избытком диизоцианата, является то, что их молекулярный вес получается различным

---

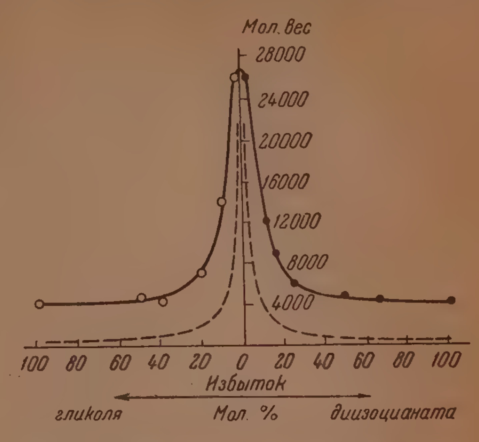
* Вычисленный молекулярный вес был найден по формуле:

$$M = \frac{100\,(M_a + M_b)}{q} + M_a,$$

где M_a и M_b — молекулярные веса исходных компонентов, q — избыток компонента M_a в молярных процентах.

в зависимости от способа выделения полимера. Если растворитель отгонять с водяным паром, то получаются полиуретаны с бо́льшим молекулярным весом, чем в том случае, когда растворитель удаляется промывкой смолы спиртом или ацетоном. В табл. 7 приведены значения молекулярных весов полиуретанов, которые получены из одного и того же опыта. Часть реакционной массы была обработана спиртом, а другая — водяным паром.

Причина этих различий в молекулярных весах, повидимому, лежит в том, что при омылении изоцианатных групп образуются аминогруппы, которые вступают в реакцию с неизменившимися изоцианатными группами. В результате этого получаются полиуретаны, содержащие в цепи мочевинные группировки и имеющие более высокий молекулярный вес.



Фиг. 5. Зависимость молекулярного веса полиуретанов от соотношения исходных компонентов: ------ молекулярный вес, вычисленный по формуле; ——— молекулярный вес, определенный по вязкости

$$\cdots - O(CH_2)_4OCONHC_6H_4CH_2C_6H_4NH - CO - NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHCOO(CH_2)_4O - \cdots$$

Как показали Стрепихеев, Артемьев и Шмидт [7], диизоцианаты реагируют с диаминами столь быстро, что их взаимодействие напоминает ионные реакции и даже может происходить в водной среде. Таким образом, нет ничего удивительного и в обнаруженной нами реакции образования смешанных полиуретанов-полимочевин. Повидимому, образование их и явилось причиной несимметричности кривой, полученной указанными авторами.

Таблица 7

Влияние способа обработки полиуретана на молекулярный вес

№ опыта	Молекулярный вес полиуретана при обработке	
	промывка спиртом	отгонка растворителя с водяным паром
11	15 100	16 900
12	6 600	8 700
15	13 100	21 300

После того как мы исследовали влияние соотношения исходных веществ на молекулярный вес полиуретанов, возник вопрос как изменится молекулярный вес, если добавить какое-либо монофункциональное вещество, могущее легко реагировать с изоцианатными группами? Для выяснения этого влияния нами были исследованы реакции, в которых диизоцианат и гликоль брались в эквивалентных количествах и, кроме того, прибавлялись в различных количествах такие монофункциональные добавки, как н.октиловый спирт или пиперидин. В остальном реакция проводилась в тех же условиях, как и раньше. Результаты проведенных опытов представлены в табл. 8 и 9.

На основании этих данных построена кривая, изображенная на фиг. 6.

Результаты опытов с добавлением разных количеств пиперидина приведены в табл. 9.

На основании этих данных построена кривая, показанная на фиг. 7. Как видно из фиг. 6 и 7, молекулярный вес полиуретана в присутствии добавок н.октилового спирта или пиперидина уменьшается пропорцио-

Таблица 8

Влияние добавок н.октилового спирта на молекулярный вес полиуретана

Количество добавленного н.октилового спирта в мол. %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиуретана	Молекулярный вес, найденный по вязкости	Молекулярный вес, вычисленный
0,0	0,428	27 000	∞
0,9	0,163	10 300	37 910
2,0	0,145	9 900	17 120
5,2	0,175	10 800	6 670
10,0	0,106	6 400	3 530
22,6	0,080	4 800	1 620
53,9	0,050	3 100	796

Таблица 9

Влияние добавок пиперидина на молекулярный вес полиуретана

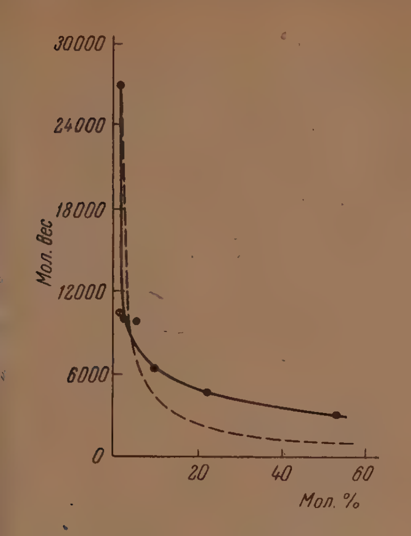
Количество прибавленного пиперидина в мол. %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиуретана	Молекулярный вес, найденный по вязкости	Молекулярный вес, вычисленный
0,0	0,450	27 000	∞
2,5	0,162	10 400	13 730
5,1	0,147	8 900	6 770
10,0	0,120	7 200	3 480
20,1	0,075	4 800	1 780
29,4	0,051	3 200	1 220
55,7	0,044	2 800	760

нально количеству добавки. В данном случае добавка действует так же, как избыток одного из исходных компонентов, вызывая понижение молекулярного веса полиуретана. Механизм действия исследованных добавок, очевидно, сводится к тому, что как спирты, так и амины реагируют с концевыми изоцианатными группами и превращают их в неактивные в данной реакции группы, тем самым препятствуя дальнейшему росту полимера.

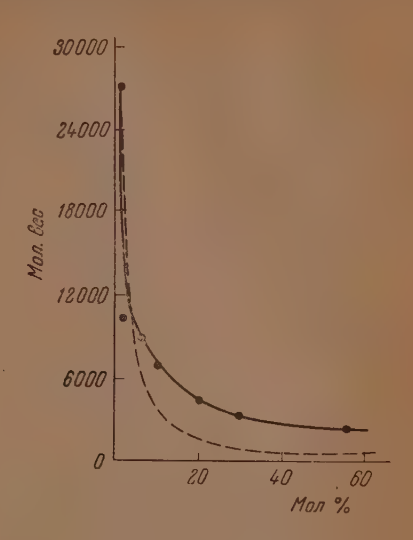
Полиуретаны относятся к группе гетероцепных полиамидоэфиров и имеют в своей молекуле амидные и сложно-эфирные связи, которые, как это было показано ранее одним из нас совместно с Замятиной [17] и Голубевым [14], легко разрываются в результате реакции аминолиза —под действием диаминов, ацидолиза — под действием моно- или дикарбоновых кислот, алкоголиза — под действием спиртов или гликолей и других реагентов, могущих реагировать с амидными или эфирными связями. В результате этих реакций происходит деструкция полиамидов и полиэфиров. Поскольку в молекуле полиуретана содержатся амидные и эфирные связи, можно было ожидать, что и они под воздействием гликолей, кислот, аминов и изоцианатов будут претерпевать деструкцию в ходе процесса и это должно влиять на результат реакции. С целью выяснения этого вопроса нами было исследовано действие тетраметиленгликоля, адипиновой кислоты, анилина и фенилизоцианата на полиуретан.

Гликолиз полиуретана изучен на примере продукта, полученного из эквимолекулярных количеств диизоцианата дифенилметана и тетраметиленгликоля. Такой полиуретан нагревался с различными количествами тетраметиленгликоля в нитробензольном растворе при температуре 170°,

и через определенные промежутки времени отбирались пробы, у которых определялся молекулярный вес по вязкости 0,5%-ного раствора в водном (85%-ном) феноле. Полученные результаты приведены в табл. 10.



Фиг. 6. Влияние добавок н.октилового спирта в мол. % на величину молекулярного веса полиуретана: -------- молекулярный вес, вычисленный по формуле; ——— молекулярный вес, определенный по вязкости



Фиг. 7. Влияние добавок пиперидина в мол. % на величину молекулярного веса полиуретана: -------- молекулярный вес, вычисленный по формуле; ——— молекулярный вес, определенный по вязкости

На основании этих данных построены кривые, приведенные на фиг. 8, которые показывают, как изменяется во времени молекулярный вес полиуретанов при нагревании с различными количествами тетраметиленгликоля.

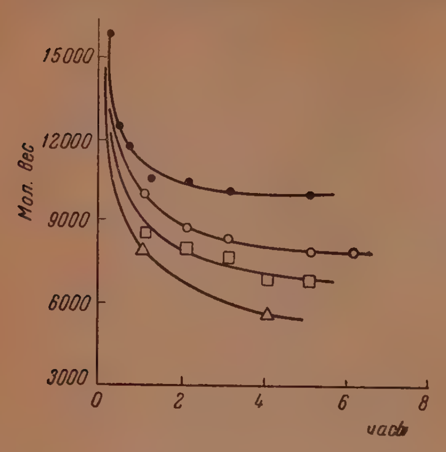
Таблица 10

Кинетика деструкции полиуретана тетраметиленгликолем

Продолжит. нагревания в мин.	Контрольный		Добавлено 12,4-% тетраметиленгликоля		Добавлено 33,5 % тетраметиленгликоля		Добавлено 50,8 % тетраметиленгликоля	
	уд. вязк. 0,5%-ного раствора	мол. вес	уд. вязк. 0,5%-ного раств.	мол. вес	уд. вязк. 0,5%-ного раств.	мол. вес	уд. вязк. 0,5%-ного раств.	мол. вес
0,0	0,249	15 600	0,249	15 600	0,249	15 600	0,249	15 600
15	0,201	12 200	—	—	—	—	—	—
30	0,190	11 500	—	—	—	—	—	—
60	0,164	10 200	0,157	10 000	0,141	8 600	0,139	8 400
120	0,164	10 200	0,142	8 800	0,134	8 200	—	—
180	0,159	10 100	0,141	8 700	0,123	7 700	—	—
240	—	—	—	—	5,109	6 700	0,083	5 200
300	0,168	10 500	0,129	7 900	0,110	6 700	—	—
360	—	—	0,122	7 800	—	—	—	—

Как видно из фиг. 8, степень деструкции возрастает с увеличением количества взятого в реакцию деструктирующего агента —тетраметиленгликоля. Важной особенностью этого процесса является то обстоятельство,

что при нагревании полиуретана в нитробензольном растворе даже бе тетраметиленгликоля все же имеет место деструкция, правда, в значитель но меньшей степени. Повидимому, в опытах с тетраметиленгликолем такж нужно учитывать, что некотора часть деструкции имеет своей при чиной термическое воздействи или же окисление нитробензолом



Фиг. 8. Деструкция полиуретана под влиянием тетраметиленгликоля: △—избыток тетраметиленгликоля в количестве 50,8 мол. %; □— избыток тетраметиленгликоля в количестве 33,5 мол. %; ○— избыток тетраметиленгликоля в количестве 12,4 мол. %; ●— в отсутствие тетраметиленгликоля

В отдельных опытах полиуре тан нагревался с десятикратны (по весу) количеством этиленгли коля в течение 6 час. и после де струкции его молекулярный ве оказался равным 7670. Исходны полиуретан имел молекулярны вес 26 300. Другой образец поли уретана с молекулярным весом 29 300 после нагревания с десяти кратным количеством тетраме тиленгликоля понизил свой моле кулярный вес до 8500.

Способность полиуретанов к ацидолизу установлена при на гревании навески полиуретана с молекулярным весом 29 300 с де сятикратным количеством (по весу адипиновой кислоты. Молекуляр ный вес после 6-часового нагрева ния равнялся 4900.

Аминолиз полиуретанов проводился при нагревании навески поли уретана с десятикратным количеством анилина в течение 6 час.; молеку лярный вес понизился с 26 000 до 2800. Изоцианолиз полиуретана про водился при нагревании с фенилизоцианатом. Полиуретан полностью растворялся и при выливании в бензол осадок не выпадал, очевидно вследствие того, что произошло полное разрушение макромолекул и пре вращение в низкомолекулярный продукт.

Попытки провести изоцианолиз при помощи гексаметилендиизоциа ната привели к образованию неплавкого и нерастворимого продукта молекулярный вес которого определить было невозможно. Можно пола гать, что в этом случае, наряду с деструкцией, имело место сшивание мак ромолекул полиуретана и образование трехмерного продукта, который как и все соединения такого типа, является неплавким и нерастворимым В этом случае сшивание могло происходить в результате реакции гекса метилендиизоцианата с водородами амидных групп по схеме:

$$\cdots-(CH_2)_4OCONHC_6H_4CH_2C_6H_4-\cdots \quad + \quad \begin{matrix} OCN \\ | \\ (CH_2)_6 \\ | \\ OCN \end{matrix} \quad + \quad \cdots-(CH_2)_4OCONHC_6H_4CH_2C_6H_4-\cdots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} \cdots-(CH_2)_4OCONC_6H_4CH_2C_6H_4-\cdots \\ | \\ CO \\ | \\ NH \\ | \\ (CH_2)_6 \\ | \\ NH \\ | \\ CO \\ | \\ \cdots-(CH_2)_4OCO-NC_6H_4CH_2C_6H_4-\cdots \end{matrix}$$

Для того чтобы убедиться в возможности такой реакции, мы выяснили возможность такого типа реакции на примере взаимодействия диизоциа-

ната дифенилметана и ε-капролактама. Оказалось, что эти вещества легко реагируют между собой, образуя продукт присоединения изоцианатных и амидных групп — дифенилметан-N, N'-бис-карбаминоил-ε-капролактам. Этот результат подтверждает высказанное нами предположение о механизме образования трехмера при реакции полиуретана с диизоцианатом. В этом случае решающую роль играют реакционные способности диизоцианата и полиуретана. Так, диизоцианат дифенилметана и полиуретан, полученный из него, не образуют трехмера, благодаря чему оказывается возможным проведение реакции совместной полимеризации с любым избытком диизоцианата. Этот же полиуретан при действии гексаметилендиизоцианата легко реагирует с ним, как мы видели выше, образуя трехмерный продукт. Очевидно, реакционная способность второй пары компонентов выше, чем первой, что и объясняет различный результат реакции в обоих случаях.

Таким образом, можно сделать вывод, что полиуретаны способны к реакциям деструкции в результате алкоголиза, ацидолиза, аминолиза и изоцианолиза, протекающим при их нагревании с веществами, содержащими в своей молекуле спиртовые, карбоксильные, аминные или изоцианатные группы. Отсюда можно сделать вывод, что подобные деструктивные реакции также играют определенную роль в ходе синтеза полиуретанов путем совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями.

В заключение следует кратко остановиться на общей характеристике реакции диизоцианатов с гликолями, приводящей к образованию полиуретанов. Эта реакция должна быть отнесена к разряду полимеризационных превращений, в первую очередь по признаку отсутствия выделения низкомолекулярного продукта, что характерно для процесса поликонденсации. Вместе с тем эта реакция принципиально отличается от радикальной и ионной полимеризации, которые типичны для различных винильных мономеров и требуют участия инициаторов или катализаторов . Она также существенно отличается от гидролитической полимеризации [18], которая характерна для циклических эфиров и амидов, как, например, капролактам и др., которые для своей полимеризации нуждаются в таких активаторах, как вода, кислоты, амины, спирты и т. п. соединения с подвижными атомами водорода [19].

Особенностью реакции совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями является наличие перехода водородного атома на каждом этапе процесса по схеме:

$$x\,\mathrm{OCNRNCO} + x\,\mathrm{HOR'OH} \rightarrow (-\mathrm{CONHRNHCOOR'O}-)_x.$$

Наряду с этим данная реакция не является цепным процессом, так как в ее промежуточных этапах не участвуют свободные радикалы и реакция не инициируется перекисями и другими генераторами свободных радикалов. Поскольку на каждом этапе реакции мы имеем устойчивое химическое соединение, а также наблюдается непрерывный рост молекулярного веса в ходе реакции, то здесь имеется достаточно оснований для того, чтобы отнести эту реакцию к числу ступенчатых реакций.

Такой тип полиреакций, связанный с перемещением атома водорода, можно было бы назвать миграционной полимеризацией, в отличие от других типов полимеризации, не сопровождающихся перемещением водорода, а лишь раскрытием двойных связей и взаимным насыщением валентностей, как, например, в случае винильной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 0,9 г тетраметиленгликоля (0,1 моля) и 2,5 г диизоцианата дифенилметана (0,1 моля) и 34 г нитробензола. Содержимое колбы нагревают в термостате

при температуре, выбранной для данного опыта (обычно 145°) в течение нужного времени (обычно 6 час.). К концу нагревания реакционная масса в колбе загустевает. Продукт реакции выливают в двукратный объем этилового спирта, и спирт, а также нитробензол отгоняют с водяным паром. Полученный твердый продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат в термостате при 70°. Молекулярный вес смолы определяют по вязкости 0,5%-ного раствора в водном (85%-ном) феноле. Полученный полиуретан представляет белый или слегка розоватый порошок, плавящийся при 190—200°, хорошо растворимый в крезоле и водном феноле (85%) и не растворимый в обычных органических растворителях.

Дифенилметан-N, N′-бис-метилуретан. В круглодонную колбу емкостью 50 мл помещают 2,5 г диизоцианата дифенилметана (0,1 моля) и затем приливают 10 мл метилового спирта. Реакция протекает с большим выделением тепла. Спустя некоторое время после стояния выпадает осадок продукта реакции, который отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячего толуола — белый порошок, плавящийся при 178,5—179,5°.

Найдено %: C 65,71; 65,86; H 6,13; 6,00; N 9,04; 9,25
$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Вычислено %: C 64,95; H 5,77; N 8,92

Дифенилметан-N,N′-бис-фенилуретан. В круглодонной колбе смешивают 3,48 г диизоцианата дифенилметана с 2,7 г фенола и прибавляют 10 мл сухого толуола. Колбу нагревают до кипения в течение 3 час. и затем дают охладиться до комнатной температуры. Выпавший осадок перекристаллизовывают из горячего толуола — это белый порошок, плавящийся при 168°.

Найдено %: C 74,47; 74,52; H 5,35; 5,38
$C_{27}H_{22}N_2O_4$. Вычислено %: C 73,95; H 5,05

Дифенилметан-N,N′-бис-карбаминоил-ε-капролактам. 2,48 г диизоцианата дифенилметана и 2,25 г ε-капролактама нагревают при температуре 145° в течение 3 час. Обычно к концу нагревания реакционная масса затвердевает. Полученный продукт перекристаллизовывают из горячего бензола — белый порошок, плавящийся при 174—175°.

Найдено %: C 68,29; 67,90; H 6,83; 7,22
$C_{27}H_{32}N_4O_4$. Вычислено %: C 68,02; H 6,77

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние времени, температуры, концентрации, соотношения исходных веществ и добавок монофункциональных соединений на рост молекулярного веса полиуретанов, образующихся при совместной полимеризации 4,4′-диизоцианата дифенилметана с тетраметиленгликолем, и свойства образующегося продукта.

2. Показано, что молекулярный вес полиуретанов непрерывно возрастает при увеличении продолжительности реакции.

3. Найдено, что максимальное значение молекулярного веса полиуретанов достигается в определенном температурном интервале, при более низких и более высоких температурах молекулярный вес снижается.

4. Установлено, что при повышении концентрации раствора молекулярный вес полиуретанов повышается. Дано объяснение этому явлению.

5. Показано, что зависимость молекулярного веса полиуретанов от соотношения исходных веществ выражается симметричной кривой.

6. Найдено, что добавки монофункциональных веществ вызывают понижение молекулярного веса образующегося полимера.

7. Показана возможность получения смешанных полиуретанов-полимочевин.

8. Найдено, что полиуретаны под действием гликолей претерпевают алкоголиз, под действием аминов — аминолиз, под действием кислот — ацидолиз, под действием изоцианатов — изоцианолиз. Все эти реакции приводят к деструкции полимера.

9. Показана способность изоцианатов к реакции с амидами кислот на примере фенилизоцианата и ε-капролактама и предложено объяснение образованию трехмерных продуктов при реакции гексаметилендиизоцианата.

10. Рассмотрены особенности реакции совместной полимеризации диизоцианатов с гликолями и предложено рассматривать эти реакции как новый тип полимеризации, а именно, как миграционную полимеризацию.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Солонина, ЖРФХО, **19**, 306 (1887).
2. В. Солонина, ЖРФХО, **30**, 826 (1898).
3. Т. Wagner-Jauregg, Ber. **63**, 3913 (1930).
4. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1950, стр. 485.
5. Th. Lieser, K. Macura, Ann. **548**, 266 (1941).
6. O. Bayer, Modern Plastics, **23**, 149 (1947).
7. O. Bayer, E. Müller, S. Peterson, H. Piepenbrink, E. Windemuth Ang. Chem., **62**, 57 (1950).
8. A. Hochtlen, Kunststoffe **40**, 229 (1950).
9. А. Стрепихеев, А. Артемьев, Я. Шмидт, в сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 67.
10. В. В. Коршак, И. А. Грибова, ДАН **82**, 397 (1952).
11. Ю. А. Стрепихеев, И. А. Грибова, И. П. Лосев, В. В. Коршак, Б. М. Бабкин, Л. А. Дацкевич, в сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 59.
12. С Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева, ЖФХ **17**, 391 (1943).
13. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, № 2, 186.
14. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, № 4, 379.
15. В. В. Коршак, Е. А. Пожильцова, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, № 3, 412.
16. Г. С. Колесникова, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, № 5, 596.
17. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, № 6, 609.
18. В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева, ДАН **78**, 1145 (1951).
19. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Н. Г. Матвеева, Усп. хим. **21**, 1339 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. М. КАЗАКОВА, Я. К. СЫРКИН и А. Н. ШИДЛОВСКАЯ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ВИТАМИНА А

Нами были определены дипольные моменты некоторых производных β-ионона, являющихся промежуточными продуктами синтеза витамина А. Диэлектрические константы измерялись в бензольном растворе при 25° гетеродинным методом. В табл. 1 приведены константы исследованных веществ, экстраполированные к бесконечному разбавлению, полные поляризации P_∞, рефракции для желтой линии Na, ориентационные поляризации и в последнем столбце — дипольные моменты. Для двух веществ были измерены рефракции для шести длин волн и путем экстраполяции найдены рефракции для λ_∞ и вычислены экзальтации рефракций. Результаты приведены в табл. 2. Была измерена рефракция этилового эфира β-ионолиденкротоновой кислоты. Мы полагали, что экзальтация рефракции метилового эфира β-ионолиденкротоновой кислоты, а также самой кислоты примерно такая же, как и для этилового эфира (4,5 см для экстраполированного значения и 6,7 для R_{Na}. На основе этого взяты рефракии соответствующих веществ.

Как известно, переход от формальдегида к ацетальдегиду сопровождается заметным увеличением дипольного момента (от 2,27 до 2,72 D (в парах). Это свя-

Таблица 1

Вещество	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	P_∞	R_{Na}	P_{op}	$\mu \cdot 10^{18}$
β-Ионон (цикл)—CH=CH—C=O | CH₃	80 (0,1)	313,4	61,7	251,7	3,47
4-(2,6,6-Триметилциклогексен-1)-2-метилбутен-(2)-аль-(1) (сокращено альдегид C_{14}) (цикл)—CH₂—CH=C—CHO | CH₃	95 (0,3)	331,3	67,2	264,1	3,56
β-Ионолиденэтиловый спирт (цикл)—CH=CH—C=CHCH₂OH | CH₃	100 (10^{-3})	161,7	70,7	91	2,09
β-Ионолиденкротоновая кислота (цикл)—CH=CH—C=CH—CH=CHCOOH | CH₃	Т. пл. 158—159°	257,1	87,1	170,0	2,85
Метиловый эфир β-ионолиденкротоновой кислоты (цикл)—CH=CH—C=CH—CH=CHCOOCH₃ | CH₃	125 (10^{-3})	267,9	90,6	177,3	2,92

зано с увеличением отрицательного заряда на кислороде за счет водородов метильной группы. Далее, известно, что сопряжение карбонильной связи с двойной связью C=C также приводит к значительному увеличению момента. Так, акролеин имеет в бензольном растворе момент 2,28 D, а α-метилакролеин — 2,72 D, что значительно превышает момент ацетальдегида в растворе (2,56 D). В исследованных нами веществах эти закономерности выявлены значительно сильнее. В β-альдегиде C_{14} момент значительно повышен по сравнению с α-метилакролеином (3,58 вместо 2,72 D). При этом водород α-метилакролеина замещен казалось бы неполярной группой

CH_3 CH_3
— CH_2 —
— CH_3

Момент β-ионолиденэтилового спирта (2,09 D в растворе) больше момента аллилового спирта (1,63 D в парах). В то время как полярность аллилового спирта при наличии одной двойной связи не отличается от полярности обычных спиртов, наличие дополнительной двойной связи и метильной группы в β-ионолиденэтиловом спирте вызывает заметное увеличение момента. Дипольные моменты эфиров муравьиной и уксусной кислот (от метилового до амилового) лежат в пределах 1,8—1,9 D). Введение цепи из четырех сопряженных связей C = C приводит к увеличению момента примерно на 1 D. Следует отметить, что кислоты в димерном состоянии имеют пониженные моменты. В нашем случае при концентрациях около 0,0015 момент β-ионолиденкротоновой кислоты имеет значение 2,85 D. Момент этой молекулы, как видно, больше момента мономерных кислот, не содержащих двойных связей, примерно на 1,2 D.

Таблица 2

	β-Ионолиденэтиловый спирт	β-Альдегид C_{14}
Cd оранжевая 6438,47	69,10	66,94
Hg желтая 5790,66	70,87	67,25
Hg зеленая 5460,71	71,17	67,60
Cd зеленая 5085,82	71,88	67,86
Cd голубая 4799,91	72,38	68,19
Cd синяя 4678,15	72,53	68,54
R_∞ экстраполир.	67,9	65,3
R_∞ аддитивная	67,3	63,5
ΔR	0,6	1,8

Авторы выражают благодарность Г. И. Самохвалову за предоставленные препараты.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16. II. 1954

Г. Г. КИКИНА, Я. К. СЫРКИН, Е. А. ШОТТ-ЛЬВОВА

РЕФРАКЦИИ МОЛЕКУЛ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ ПРИ РАЗНЫХ ДЛИНАХ ВОЛН

Рефракция, как хорошо известно, является свойством, для которого удовлетворительно выполняется аддитивность. Для выяснения вопроса об отклонении от аддитивности надо знать рефракцию, экстраполированную к бесконечно длинным волнам. Для этого необходимо измерить показатели преломления при волнах разной длины и затем по известной формуле экстраполировать, чтобы найти R_∞. Мы провели измерения для восьми веществ (бензол, нафталин, антрацен, фенантрен, аценафтен, трифенилметан, p-бензохинон и фенантренхинон), пользуясь семью длинами волн от $\lambda = 4046,56$ до $\lambda = 6439,47$. В таблице приведены длины волн (первый столбец), значения рефракций разных веществ при соответствующих длинах волн, экстраполированные значения рефракции (третья строка снизу), аддитивные значения рефракции по значениям рефракций атомов, экстраполированных к бесконечно длинным волнам, и, наконец, разности $R_\infty - R_{\infty\,\text{адд.}} = \Delta R$, т. е. экзальтации рефракций, рассчитанные из сравнения R_∞ с аддитивным значением для λ_∞. Для рефракций атомов при λ_∞ использованы значения: H 1,068; C 2,373; двойная связь 1,546; карбонильный кислород 2,134. Для молекул без сопряженных связей эти значения верны с точностью до 0,015.

Таблица

Длины волн в λ	Рефракция							
	бензол	нафталин	антрацен	фенантрен	аценафтен	трифенилметан	p-хинон	фенантренхинон
4046,56	27,41	47,56	74,85	68,98	56,11	85,47		
Hg фиолетовая 4678,15	26,75	46,54	70,58	67,42	54,77	83,43		
Cd синяя 4799,91	26,57	46,29	70,15	67,16	54,47	83,02		
Cd голубая 5085,82	26,47	45,66	68,97	66,01	53,75	82,46	30,06	
Cd зеленая 5460,74	26,27	55,17	67,68	65,12	53,15	81,83	29,67	75,74
Hg зеленая 5790,66	26,12	44,77	66,97	64,54	52,67	81,45	29,42	74,59
Hg желтая 6439,47	25,90	44,18	65,50	63,45	52,03	80,80	29,02	72,7
R_{∞}	25,01	41,85	61,01	59,50	49,22	78,06	27,45	66,04
R_{∞} аддитивная	25,28	40,00	54,72	54,72	46,89	76,09	25,87	55,3
ΔR	—0,27	1,85	6,29	4,78	2,33	1,97	1,58	10,7

Опытные данные указывают на быстрый рост ΔR с увеличением числа сопря женных связей $C=C$, как это видно из сравнения нафталина с антраценом и p-бен зохинона с фенантренхиноном. Искажение валентных углов и изменение межатом ных расстояний влияет на ΔR. Это вытекает из сопоставления нафталина с аце нафтеном.Ацены и фены при одном и том же числе связей СС имеют, повидимому разные значения ΔR. На это указывает сравнение антрацена с фенантреном. Инте ресно, что в трифенилметане, несмотря на кажущееся отсутствие сопряжени между фенильными кольцами, экзальтация значительно больше, чем в бензоле Вещества с хиноидной структурой имеют большую экзальтацию рефракции. Сле дует обратить внимание на симбатность между повышенными экзальтациями ре фракций и малыми энергиями возбуждения в триплетное состояние [1].

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16. II 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 6, 543.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и И. С. КОРСАКОВА

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ТРЕТ.-БУТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Как известно, метод алкилирования галоидными алкилами в присутствии катали заторов типа хлористого алюминия мало пригоден для получения гомологов тиофен из незамещенного тиофена [1]. В этом отношении исключением является факт образова ния с хорошим выходом (~80%) 2,5-ди-трет.-бутилтиофена [2] при действии хлористог трет.-бутила на тиофен в присутствии каталитического количества хлорного железа Повидимому, в данном случае скорость алкилирования тиофена значительно превы шает скорость его полимеризации, которая обусловлена действием катализаторо указанного типа и часто сопровождается глубоким распадом тиофена.

По ходу ведущегося нами исследования в ряду производных тиофена возникла необходимость в замещенных тиофена, содержащих трет.-бутильную группу в β-положении тиофенового кольца. Для их синтеза нами был использован уже испытанный на незамещенном тиофене метод алкилирования хлористым третичным бутилом в присутствии хлорного железа. Смеси, образовавшиеся при действии хлористого трет.-бутила на монозамещенные (2-метил- и 2-этил-) тиофена, в главной своей массе состояли из соответствующих продуктов одно- и двукратного трет.-бутилирования. Выделение продуктов алкилирования достигалось путем фракционирования в вакууме и иногда последующей перегонкой при атмосферном давлении.

Из метил-трет.-бутилтиофена (образовавшегося в указанных условиях из 2-метилтиофена) был получен методом, описанным Мессиной [3], альдегид, семикарбазон которого плавился при 215°. По данным этого исследователя температура плавления семикарбазона 5-трет.-бутил-2-тиофенальдегида 215—216°. Таким образом, можно принять, что при действии хлористого трет.-бутила в присутствии хлорного железа на 2-метилтиофен замещается атом водорода «5». Из двух возможных строений (I) и (II)

>C — (тиофеновое кольцо, S) — CH_3, C< в положении 3 (I)

>C —, >C — (тиофеновое кольцо, S) — CH_3, (II)

где —C< есть —C(CH_3)(CH_3)(CH_3)

продукту двукратного трет.-бутилирования 2-метилтиофена следует приписать строение (I), так как возможность образования при алкилировании в указанных выше условиях 2-метил-5-трет.-бутилзамещенного тиофена строения (II) является мало вероятным вследствие пространственных препятствий.

В этой связи следует отметить тот факт, что из продуктов взаимодействия тиофена или 2,5-диметилтиофена с большим избытком хлористого трет.-бутила в присутствии хлорного железа трех- и, соответственно, четырехзамещенных тиофена выделить не удалось. Наконец, поскольку здесь можно провести параллель с рядом бензола, необходимо упомянуть о том, что орто-ди-трет.-бутилбензол не описан.

Браун и сотрудники [4] в ряде недавно опубликованных работ, посвященных «стерически напряженным» системам, приходят к выводу, что получить этот углеводород методом Фриделя — Крафтса невозможно.

Алкилирование 2-этилтиофена хлористым трет.-бутилом в присутствии хлорного железа приводит, как и в случае 2-метилтиофена, к образованию двух соединений. Судя по их составу и учитывая уже изложенные данные, относящиеся к процессу алкилирования 2-метилтиофена, этим соединениям следует приписать строение, соответственно, 2-этил-5-трет.-бутилтиофена и 2-этил.-3,5-ди-трет.-бутилтиофена. Алкилирование 2,5-диметил- или 2,5-диэтилтиофена хлористым трет.-бутилом в уже указанных условиях приводит к образованию лишь одного продукта, содержащего одну трет.-бутильную группу; выход (2,5-диметил-3-трет.-бутилтиофена и 2,5-диэтил-3-трет.-бутилтиофена) здесь достигает 90—95% от теоретического.

Относясь к ряду трехзамещенных тиофена, соединения эти должны были бы ацилироваться в β-положение с образованием полностью замещенных тиофена. Однако при исследовании кетона, полученного действием хлористого ацетила на 2,5-диметил-3-трет.-бутилтиофен в присутствии хлорного олова, выяснилось, что по составу он отвечает формуле $C_8H_{10}OS$. Между тем, при «нормальном» течении процесса должен был бы образоваться кетон состава $C_{12}H_{18}OS$. Этот факт можно было объяснить лишь таким образом, что при действии хлористого ацетила в выбранных нами условиях (см. Эксперимент. часть) на 2,5-диметил-3-трет.-бутилтиофен трет.-бутильная группа элиминируется.

При дальнейшем изучении этого процесса выяснилось, что образовавшийся кетон действительно идентичен с кетоном, полученным нами при ацетилировании 2,5-диметилтиофена, что было установлено путем сравнения температур плавления оксимов. Как показали наши опыты, подобное явление элиминирования трет.-бутильной группы происходит при ацетилировании в присутствии хлорного олова и других полученных нами трехзамещенных тиофена, включающих трет.-бутильную группу. Именно, из 2,5-диэтил-3-трет.-бутилтиофена, 2-метил-3,5-ди-трет.-бутилтиофена и 2-этил-3,5-ди-трет.-бутилтиофена образовались, соответственно, 2,5-диэтил-3-ацетотиенон, 2-метил-5-трет.-бутил-3-ацетотиенон и 2-этил-5-трет.-бутил-3-ацетотиенон. При этом во всех случаях элиминировалась трет.-бутильная группа из β-положения, что явствует из того, что образовавшиеся кетоны оказались идентичными с кетонами, полу-

ченными из соответствующих α,α'-дизамещенных тиофена (табл. 2). И в этих случаях идентичность кетонов устанавливалась путем сравнения температур плавления соответствующих производных кетонов и смешанных проб.

Наше наблюдение, касающееся вытеснения трет.-бутильной группы из β-положения, находится в согласии с тем фактом, что при ацетилировании 2,5-ди-трет.-бутилтиофена [2] и 2-метил-5-трет.-бутилтиофена вытеснения трет.-бутильной группы не наблюдается. Факт вытеснения трет.-бутильной группы при ацетилировании системы, близкой по своей природе к тиофену, был недавно описан Тейлором и Уоттсом [5, 6]: именно, ими было показано, что при действии уксусного ангидрида в присутствии хлористого алюминия на *p*-трет.-бутилтолуол получается, вследствие вытеснения трет.-бутильной группы, *p*-метилацетофенон.

В настоящий момент мы еще не располагаем всеми экспериментальными данными, необходимыми для того, чтобы можно было произвести выбор между структурами (IV) и (V) для кетонов, образующихся при ацетилировании систем типа (III):

R_2—(тиофен, S)—R_1, C⟨ (III) → $COCH_3$, R_2—(тиофен, S)—R_1 (IV)

(III) → H_3COC, R_2—(тиофен, S)—R_1 (V)

Между тем, знание строения этих кетонов позволило бы подойти к пониманию весьма интересного с теоретической точки зрения вопроса о механизме процесса элиминирования трет.-бутильной группы. Действительно, образование структуры (IV) свидетельствовало бы о том, что происходит непосредственное вытеснение трет.-бутильной группы группой CH_3CO, а образование изомера (V) можно было бы рассматривать, как результат атаки CH_3CO-группой положения «4» и последующего или одновременного отщепления трет.-бутильной группы.

Можно предположить, что первое из упомянутых направлений процесса элиминирования трет.-бутильной группы является более вероятным. Это наше предположение находится в согласии с наблюдениями Чичибабина [7], который на примере реакции нитрования 1,3-диметил-5-трет.-бутил-2-ацетилбензола показал, что нитрогруппа при вытеснении ацетильной группы всегда вступает в положение, ранее занятое ацетильной группой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилирование

Тиофен или гомолог его растворялся в сероуглероде и затем к полученному раствору добавлялся хлористый трет.-бутил и хлорное железо (количество реагентов см. в табл. 1). Темнокоричневый раствор кипятился при перемешивании в течение 15—20 час. до почти полного прекращения выделения хлористого водорода. Затем темная реакционная масса охлаждалась льдом и разлагалась при перемешивании водой. Раствор при этом светлел до желтого, причем на дне колбы оставалось некоторое количество смолы. Сероуглеродный слой отделялся, промывался 10-%ным раствором HCl, 10%-ным NaOH и водой. Промывные воды и первоначальный водный слой экстрагировались эфиром. Эфирный экстракт промывался и затем добавлялся к сероуглеродному раствору. После высушивания над $CaCl_2$ и отгонки растворителя остаток фракционировался в вакууме, затем, если нужно, перегонялся при атмосферном давлении. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Ацетилирование

К хорошо перемешиваемому и охлажденному льдом до 0° раствору алкилтиофена и хлористому ацетилу (избыток 0,1 моля от теоретического) в бензоле (1 : 10) осторожно, по каплям, прибавлялся раствор хлорного олова (эквимолекулярное количество) в бензоле (1 : 1) с такой скоростью, чтобы температура внутри колбы не под

Таблица 1

Исходное вещество	Количество исходного вещества (в мол.)	Количество хлористого трет.-бутила в г (в мол.)	Количество растворителя (сероуглерод) в мл	Полученное соединение	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	Выход в %	Анализ C выч.	Анализ C найд.	Анализ H выч.	Анализ H найд.	Анализ S выч.	Анализ S найд.	n_D^{20}	d_4^{20}
2-Метилтиофен *	30,0 (0,3)	60,0 (0,6)	170	2-Метил-5-трет.-бутилтиофен **	185,5—186,5	25	70,13	70,04 70,16	9,09	9,13 9,06	20,78	20,69 20,90	1,4972	0,9291
				2-Метил-3,5-ди-трет.-бутилтиофен	104 (11) 228—239	60	74,28	74,10 74,19	10,48	10,4[illegible] 10,41	15,23	15,50 14,89	1,4999	0,9263
2-Этилтиофен	33,6 (0,3)	60,0 (0,6)	150	2-Этил-5-трет.-бутилтиофен	78—81 (10)	19	71,5	71,71 71,37	9,5	9,48 9,42	19,0	19,21 18,93	1,4966	0,9316
				2-Этил-3,5-ди-трет.-бутилтиофен	114—115 (9)	46,5	75,0	75,29 75,34	10,71	10,77 10,90	14,29	14,46 14,02	1,5009	0,9255
2,5-Диметилтиофен	30,6 (0,3)	30,0 (0,6)	150	2,5-Диметил-3-трет.-бутилтиофен	94—95,5 (21) 205—206	92	71,43	71,71 71,91	9,52	9,62 9,77	19,05	—	1,5014	0,9413
2,5-Диэтилтиофен	15,8	16,0	70	2,5-Диэтил-2-трет.-бутилтиофен	110—111 (12) 235,5—236,5	85,5	73,47	73,58 73,58	10,20	10,03 10,09	16,33	16,25 16,27	1,5050	0,9392

* Безводное хлорное железо берется в каждом опыте от 0,02 до 0,04 мол.

** Эта фракция была обработана N-бромсукцинимидом [3] в присутствии перекиси бензоила; далее, из полученного продукта была приготовлена соль с уротропином, при разложении последней водяным паром получился альдегид, семикарбазон которого после перекристаллизации из спирта плавился при 215°. Литературные данные [3]: температура плавления семикарбазона 5-трет.-бутил-2-тиофенальдегида 215—216°. Данные анализа семикарбазона: найдено %: C 53,47; 53,58; H 6,68; 6,63; S 13,75; 13,88: вычислено %: C 53,33; H 6,66; S 14,92

Таблица 2

Исходные вещества	Полученный кетон	Выход в %	Т. кип. в °C (p в мм. рт. ст.)	Т. пл. производного в °C	Состав производного	Анализ C выч.	C найд.	H выч.	H найд.	S выч.	S найд.
2,5-Диметилтиофен	2,5-Диметил-3-ацетотиенон *	99	108,5—109 (12,5)	A 82—83 **	$C_8H_{11}NOS^A$	56,80	—	6,55	—	18,95	—
2,5-Диметил-3-трет.-бутилтиофен	2,5-Диметил-3-ацетотиенон	55	103,5—106 (11)	A 82—83	$C_8H_{11}NOS^A$	—	56,87 57,15	—	6,42 6,42	—	19,00 18,62
2,5-Диэтилтиофен	2,5-Диэтил-3-ацетотиенон ***	76	123—124 (11,5)	B 167—168 C 147—148	$C_{11}H_{17}N_3OS^B$	55,23	—	7,41	—	13,38	—
2,5-Диэтил-3-трет.-бутилтиофен	2,5-Диэтил-3-ацетотиенон	45	123—124 (11)	B 167—168 C 147—148	$C_{11}H_{17}N_3OS^B$	—	55,61 55,40	—	7,21 6,98	—	13,15 13,12
2-Метил-5-трет.-бутилтиофен	2-Метил-5-трет.-бутил—3(4)-ацетотиенон	86	122—122,5 (10)	B 219—220 C 158,5—159,5	$C_{17}H_{20}O_4N_4S^C$	54,25	—	5,36	—	8,50	—
2-Метил-3,5-ди-трет.-бутилтиофен	2-Метил-5-трет.-бутил-3(4)-ацетотиенон	63	123—124 (11)	B 219—220 **** C 158—159	$C_{17}H_{20}O_4N_4S^C$	—	54,30 54,37	—	5,42 5,30	—	8,76 8,52
2-Этил-5-трет.-бутилтиофен	2-Этил-5-трет.-бутил-3(4)-ацетотиенон	86	127—128 (9)	B 175 C 152—153	$C_{13}H_{21}N_3OS^B$	58,43	—	7,86	—	11,99	—
2-Этил-3,5-ди-трет.-бутилтиофен	2-Этил-5-трет.-бутил-3(4)-ацетотиенон	55,5	129—129,5 (10)	B 177 C 152—153	$C_{13}H_{21}N_3OS^B$	—	58,89 58,58	—	7,85 7,82	—	12,15 11,75

A — оксим; B — семикарбазон; C — 2,4-динитрофенилгидразон.

* Литературные данные [8]; т. кип. 125—128° (28 мм).
** Литературные данные [9]; т. пл. 83°.
*** Литературные данные [10]; т. кип. 126—128° (12 мм), температура плавления его семикарбазона 167°.
**** При быстром нагревании и т. пл. 214—215° при медленном нагревании.

нималась выше 0°. Уже при прибавлении первых капель хлорного олова раствор окрашивался в красный, иногда в оранжевый цвет. По окончании прибавления всего хлорного олова темнокрасная реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре в течение 4—5 час. Затем смесь при охлаждении снаружи снегом разлагалась по каплям подкисленной водой (на 30 мл воды 3 мл концентрированной HCl). Раствор при этом светлел до желтого. Бензольный слой отделялся, промывался 10%-ным растворами HCl, соды, водой и сушился над прокаленным $MgSO_4$. Бензол отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Полученные результаты приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия алкилирования хлористым трет.-бутилом 2-метилтиофена, 2-этилтиофена, 2,5-диметилтиофена и 2,5-диэтилтиофена, в результате чего были синтезированы следующие соединения: 2-метил-5-трет.-бутилтиофен, 2-этил-5-трет.-бутилтиофен, 2-метил-3,5-ди-трет.-бутилтиофен, 2-этил-3,5-ди-трет.-бутилтиофен, 2,5-диметил-3-трет.-бутилтиофен и 2,5-диэтил-3-трет.-бутилтиофен. Выходы алкилзамещенных тиофена составляют 85—95% от теоретического.
2. Доказано строение вновь полученных трет.-бутилзамещенных тиофена путем ацетилирования последних в присутствии хлорного олова.
3. Впервые установлено, что при ацетилировании в присутствии хлорного олова трехзамещенных тиофена, содержащих трет.-бутильную группу, происходит вытеснение трет.-бутильной группы, находящейся в β-положении.
4. Синтезированы 2-метил-5-трет.-бутил-3-ацетотиенон и 2-этил-5-трет.-бутил-3-ацетотиенон.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Kutz a. B. B. Corson, J. Am. Chem. Soc. 68, 1477 (1946).
2. Я. Л. Гольдфарб, И. С. Корсакова, ДАН 89, 301 (1953).
3. N. Messina, E. V. Brown, J. Am. Chem. Soc. 74, 920 (1952).
4. N. C. Brown, C. K. Bardaras и др., J. Am. Chem. Soc. 75, 1 (1953).
5. E. P. Taylor, E. E. Watts, J. Chem. Soc. 1952, 5054.
6. E. P. Taylor, E. E. Watts, J. Chem. Soc., 1952, 1123.
7. А. Е. Чичибабин, Изв. АН СССР, ОХН 1933, 683.
8. W. Steinkopf Ann. 421, 1 (1921).
9. M. J. Hoch, M. M. Delapine, C. r. 234, 1981 (1952).
10. W. Steinkopf и др., Ann. 546, 199 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 3

ХРОНИКА

СОВЕЩАНИЕ ПО ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ СТЕКЛА

С 23 по 27 ноября 1953 г. в Ленинграде проходило совещание по теории строения стекла, созванное Институтом химии силикатов Академии наук СССР совместно с Всесоюзным научным инженерно-техническим обществом силикатной промышленности и Государственным ордена Ленина Оптическим институтом имени С. И. Вавилова.

В совещании приняло участие более 500 человек, представлявших около 100 учреждений (научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений, предприятий силикатной промышленности, министерств) и прибывших из 28 городов.

На совещании было заслушано 13 докладов, 17 кратких выступлений. В дискуссии выступало около 50 человек.

После краткого вступительного слова акад. А. А. Лебедева сделал доклад «Кристаллитная теория строения стекла» проф. К. С. Евстропьев, в котором показал, что с 1921 г., когда эта теория была высказана акад. А. А. Лебедевым, получено много фактов, подтверждающих наличие в стекле упорядоченных областей (кристаллитов), находящихся в соответствии с диаграммой состояния изучаемых систем. В то же время за прошедшие годы кристаллитная теория развивалась и совершенствовалась по мере того, как обогащались наши сведения о различных свойствах стекла. Современные взгляды на строение стекла представляют собой совокупность учения об аморфной или сетчатой структуре с положениями о кристаллитных образованиях. Современная кристаллитная гипотеза рассматривает стекло как сложную систему, в которой сосуществуют как кристаллические, так и аморфные элементы, и очень важно выяснить, какой относительный объем имеют в этой структуре упорядоченная и аморфная части.

В докладе члена-корр. АН СССР П. П. Кобеко «Структура и свойства органических стекол» было показано, что па основании классических работ акад. А. А. Лебедева и А. И. Стожарова надо считать, что ниже температуры плавления могут существовать равновесные аморфные структуры вещества.

Проф. О. К. Ботвинкин в докладе «О строении стекла» высказал мысль, что основными структурными элементами, характерными для стекол, являются молекулярные группировки, образующиеся в процессе постепенного охлаждения расплава.

Доктор хим. наук В. П. Барзаковский в сообщении «Работа Д. И. Менделеева «О составе кремнеземных соединений» как первая научная теория строения силикатов» привел много недавно выявленных архивных материалов, показывающих, что уже в 1856 г. Д. И. Менделеев создал оригинальную химическую теорию строения силикатов, коренным образом отличающуюся от взглядов его предшественников и глубоко проникающую в сущность кремнекислых соединений. В то же время Менделеев высказал предположение о полимерном строении кремнезема и силикатов.

Проф. В. В. Тарасов в докладе «Квантовая теория теплоемкости и структура силикатных стекол» изложил результаты своих исследований квантовой теории теплоемкости цепочечных и слоистых структур. Разработанный автором метод позволяет определять колебание всего кремнекислородного каркаса в целом и делать заключения об архитектуре каркаса.

Доктор техн. наук Л. И. Демкина в докладе «Представления о внутреннем строении стекла, вытекающие из результатов исследования некоторых свойств стекол простых систем», показала, что на диаграммах «состав — свойство», а особенно на представленных докладчиком диаграммах «свойство—свойство», когда гиперболические кривые превращаются в прямые, обнаруживаются дискретные изменения свойств, проявляющиеся при составах, лежащих между определенными химическими соединениями,— вблизи эвтектических точек.

В докладе проф. О. А. Есина и проф. П. В. Гельда было приведено много фактов, указывающих на энергетическую неэквивалентность ионов в силикатных расплавах и связанную с этим микронеоднородность расплавленных силикатов. Эти системы, по мнению авторов, состоят только из ионов той или иной степени сложности. Можно полагать, что и стекла представляют гетерополярные образования, т. е. их конструктивными элементами являются ионы.

Кандидат хим. наук А. А. Аппен в докладе «О координационном принципе расположения ионов в силикатных стеклах» показал, что свойства стекла определяются не только составом, но и его структурой. Главнейшими структурными факторами, оказывающими большое влияние на свойства стекла, являются степень связности кремнекислородного каркаса и координационное состояние катионов.

О результатах исследования пористых стекол, получаемых при выщелачивании натриевоборосиликатных стекол, сообщил кандидат хим. наук С. П. Жданов в докладе «О строении стекла по данным исследования структуры пористых стекол и пленок». Выявленный механизм образования пористых стекол указывает на то, что исходное стекло в целом неоднородно по составу. Размеры этих областей неоднородности изменяются в пределах от десятков до сотен ангстремов.

В докладе член-корр. АН СССР Е. Ф. Гросса и В. А. Колесовой «Комбинационное рассеяние света и структура стеклообразных тел» было сообщено, что спектр неорганических стекол с низкими температурами размягчения [система KNO_3 — $NaNO_3$ — $Ca(NO_3)_2$ и пирофосфорная кислота] существенно не меняется при переходе вещества из жидкого в стеклообразное состояние, что говорит о подобии структуры вещества в этих двух состояниях.

При изучении двухкомпонентных силикатных стекол системы Na_2O — SiO_2 и K_2O — SiO_2 было обнаружено, что спектр стекла изменяется монотонно по мере увеличения содержания щелочи в стекле. Таким образом, спектроскопические методы исследования стекла пока не дали никаких доказательств существования кристаллитов в стекле.

Кандидат физико-матем. наук В. А. Флоринская и Р. С. Печенкина в докладе «Спектры простейших стекол в инфракрасной области и связь их со структурой стекла» сообщили о результатах сопоставления инфракрасных спектров закристаллизованных и исходных стекол; расширение полос в спектрах при переходе от закристаллизовавшегося к однородному стеклу указывает, по мнению авторов, что в последнем существуют группы атомов с упорядоченным расположением, подобным расположению в решетке соответствующих силикатов.

Кандидат физико-матем. наук Е. А. Порай-Кошиц в докладе «Возможности и результаты рентгеновских методов исследования стеклообразных веществ» показал, что рентгеновский анализ простых (однокомпонентных) стекол безусловно доказал отсутствие крупных областей неоднородности, размеры которых превышали бы 15—20 А. Е. А. Порай-Кошиц сообщил также о результатах изучения продуктов выщелачивания натриевоборосиликатных стекол методом рассеяния рентгеновских лучей под очень малыми углами. Эти данные позволили определить области неоднородности в исходных стеклах.

Кандидат физико-матем. наук А. И. Стожаров в докладе «Расширение стекол при нагревании в связи с вопросом о строении стекла» изложил результаты тщательного изучения кривых расширения стекол (в зависимости от температуры), на которых обнаруживаются изломы, могущие быть приписаны определенным составным частям стекол.

Действительный член АН БССР А. Н. Севченко в докладе «Применение люминесцентного метода к изучению стеклообразного состояния» на примере ураниловых стекол показал, что этот метод позволяет исследовать непосредственное окружение светящихся центров, т. е. сверхтонкую структуру. Экспериментальные результаты исследования затухания и спектров люминесценции в разных стадиях затухания ураниловых стекол доказывают, что стеклообразное состояние следует рассматривать, как скопление мелкокристаллических образований (кристаллитов), которые расположены в аморфном псевдорастворе стекла.

Кандидат физико-матем. наук В. А. Иоффе сообщила о своих результатах исследования диэлектрических потерь в простых стеклах (щелочных и свинцовых бинарных систем) при низких температурах и высоких и ультравысоких частотах.

Кандидат физико-матем. наук Д. И. Левин в докладе «Релеевское рассеяние в оптических стеклах и структура стекла» показал, что молекулярное (релеевское) рассеяние обусловлено неоднородностью в самой структуре исследованных оптических и натриевоборосиликатных стекол, а не является результатом «вмороженных» деформаций и напряжений.

Кандидат хим. наук С. К. Дуброво в докладе «Разрушаемость водными растворами стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия в зависимости от состояния кремнезема в стекле» связала химическую стойкость стекла с его кристаллохимическими характеристиками, показав, что переход Na_2O, Al_2O_3 и SiO_2 в раствор под действием кислот зависит от характера связей алюмокремнекислородного каркаса стекла.

Кандидат хим. наук О. С. Молчанова в сообщении «О химической устойчивости стекол тройной системы окись натрия — борный ангидрид — кремнезем» показала, что реакционная способность данных стекол (по отношению к водным растворам) зависит от состояния бора в стекле и возможности образования воднорастворимых соединений в результате реакций.

Образование пористого стекла обусловлено гидратацией кремнезема не только по месту обрыва связи O — Na, но и связей B — O — Si.

В сообщениях Ю. А. Гастева и А. Ф. Зака были затронуты вопросы химической устойчивости стекла. Новые данные о свойствах сложных стекол сообщили проф. М. М. Гуревич, А. Г. Репа, Г. А. Степанов и Л. А. Афанасьев. Подробное изложение трудов Д. И. Менделеева было сделано Л. Г. Мельниченко в его докладе «Теоретические воззрения Д. И. Менделеева о строении силикатов и стекла и их значение для современной науки».

В развернувшейся дискуссии выступающие сообщили о новых экспериментальных исследованиях и особенно подробно обсуждали поднятые докладчиками основные проблемы строения стекла.

Проф. А. И. Августиник рассказал об исследованиях микротвердости и спектров отражения стекол, получаемых плавлением полевого шпата с различными добавками. Было обнаружено, что микротвердость огненнополированной поверхности стекла значительно отличается (обычно выше) от микротвердости стекла после его сошлифовывания и полировки крокусом, что автор объясняет образованием кристаллитов устойчивого химического состава, соответствующим образом ориентированных на поверхности. Спектр отражения стекол с повышенной микротвердостью имеет линию, отвечающую связи Si — O — Al.

Кандидат химических наук Д. П. Добычин на основании своих исследований считает, что при выщелачивании кислотой опалесцирующих стекол системы Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 в порах не образуется вторичной кремнекислоты.

Доктор химических наук Н. К. Воскресенская указала, что изученные ею многие комбинации солей образуют расплавы, в которых наблюдается «тенденция к расслаиванию», что указывает на существование в расплавах микроучастков, по составу резко отличающихся один от другого. Такая же микронеоднородность должна оставаться в переохлажденных расплавах, а следовательно, и в стеклах.

Проф. Г. М. Бартенов доказывал неправильность двух крайних точек зрения на строение стекла — как на поликристаллическое образование и как на полностью неупорядоченную сетку. Принимаемые для простых стекол области упорядочения размером 15—20 Å не могут служить зародышем новой фазы и представляют области ближнего порядка, не имеющие очерченных границ.

Академик Н. В. Белов указал, что структурной единицей силикатного стекла, как установлено рентгенографическим анализом, является тетраэдр SiO_4, но методы рентгенографии бессильны дать более детальную картину атомного строения стекла. Чтобы можно было говорить о кристаллитах, последние должны содержать до 10 000 элементарных ячеек. Только тогда рентгенографические методы могут дать указания об их структуре.

Н. В. Белов считает правильной основную идею Захариазена о наличии в стекле неупорядоченной кремнекислородной сетки. Однако необходимо, как это сделано А. А. Аппеном, учесть возможность дифференциации, ведущей к образованию областей, соответствующих по составу определенным химическим соединениям. При застывании расплавов получается непрерывная укладка из тетраэдров SiO_4, образующая определенные «кусочки» анионных радикалов.

По мнению Н. В. Белова, нет необходимости принимать для боросиликатного стекла существование полостей (вакуолей), наполненных боратами. При охлаждении боросиликатного стекла значительная часть тетраэдров BO_4 переходит в треугольники. В результате этого образуются ослабленные места, легко поддающиеся действию воды или кислоты.

Современная кристаллохимия, указал проф. Г. Б. Бокий, установила, что в силикатах молекул не существует, поэтому принимать молекулярные группировки о стекле, как это делает проф. О. К. Ботвинкин, неправильно. В стекле существуют упорядоченные участки. Однако отсюда не следует, что мы должны отбросить гипотезу Захариазена и ограничиваться только кристаллитной теорией строения стекла. Между кристаллитной теорией и теорией непрерывной сетки нет никаких непримиримых противоречий. В стекле есть упорядоченные и менее упорядоченные области, между которыми имеется непрерывный переход и нет фазовых границ. Эта точка зрения, являющаяся синтезом обеих теорий, должна лечь в основу представлений о строении стекла.

Проф. В. Я. Аносов указал, что геометрические преобразования диаграмм, которые делала, например Л. И. Демкина, всегда необходимо подвергать математическому анализу, иначе могут исчезнуть или появиться те или иные особенности кривых, что может повести к неправильным толкованиям. Проф. В. Я. Аносов считает, что нельзя говорить о дискретности на кривых, выражающих свойства стекла, а лучше употреблять термины излом или особая точка. Проф. В. Я. Аносов также предостерег от неправильного понимания жидкости, как хаотического скопления молекул.

В. С. Молчанов считает, что защищающие примитивную кристаллитную теорию недостаточно знают историю вопроса. Сам автор кристаллитной теории академик А. А. Лебедев в 1940 г. говорил, что между концепциями непрерывной сетки и кристаллитной гипотезой «нет, собственно, разницы по существу, а есть только разница количественная». История борьбы и развития кристаллитной и захариазеновской гипотез, аналогично борьбе корпускулярной и волновой теории света, есть пример борьбы противоречий и высшего синтеза этих противоречий.

Проф. Г. И. Сканави считает, что горячая дискуссия на совещании питается не тем, что спорящие стоят на якобы противоположных позициях («кристаллит» или «сетка»), а тем, что одни говорят о макроскопических свойствах системы (вязкость, кристаллизация, термодинамическая устойчивость), а другие стараются предложить методы, выявляющие микроструктуру стекла, однако пока еще нет однозначных экспериментальных методов, определяющих структуру ближнего порядка в стекле. Особенно перспективным для этой цели является, по мнению Г. И. Сканави, изучение диэлектрических потерь, которые наиболее тесно связаны с деталями структуры стекла.

Действительный член АН БССР М. А. Безбородов, отмечая большое значение работ акад. А. А. Лебедева, указал, что кристаллитная гипотеза А. А. Лебедева влила новую струю в науку о стеклообразном состоянии вещества. Она явилась смелым научным новаторством и заставила приступить к коренному пересмотру устаревших представлений о строении стекла. Она определила и дальнейший ход исследований стеклообразного вещества у нас и за границей.

Проф. Н. А. Торопов считает, что основная задача, стоящая перед исследователями стекла, заключается в определении взаимного расположения и координат отдельных материальных частиц. Эта трудная задача не является безнадежной и придет время, когда мы будем иметь такое же представление о строении стекла, какое имеем о строении кристаллов. Исследование весьма тонкого механизма образования более крупного упорядоченного состояния — кристаллического зародыша в стекле — представляет один из путей решения проблемы стеклообразного состояния. Большое значение для понимания стеклообразного состояния имеет изучение твердых растворов и кристаллических фаз переменного состава, часто наблюдающихся в сложных силикатных системах.

Работникам, изучающим строение силикатных стекол, необходимо находиться в тесном контакте с исследователями органических стекол. Из кажущихся иногда противоположных концепций может развиться более правильная картина, отражающая всю сложность изучаемых веществ.

В дискуссии выступили также проф. Н. В. Соломин, проф. К. Г. Куманин, проф. И. Ф. Пономарев, проф. А. Г. Бергман, кандидаты наук В. А. Преснов, Г. О. Багдыкьянц, В. Т. Славянский, Л. В. Сергеев, Ю. Н. Андреев, Б. И. Маркин, В. П. Прянишников и др.

Подводя итоги совещания акад. А. А. Лебедев отметил, что в результате оживленной дискуссии вопрос о строении стекла значительно прояснился и установились общие точки зрения. Сейчас все согласны с тем, что в стекле имеются упорядоченные и неупорядоченные области и будем ли мы их называть кристаллитами, или областями ближнего порядка, или сеткой с упорядоченным расположением узлов — это вопрос терминологический. В настоящее время можно считать, что с качественной стороны картина строения стекла нам достаточно ясна. Теперь необходимо перейти к следующему этапу изучения стеклообразных веществ — к количественной стороне вопроса. Так, нам до сих пор не известно, каковы размеры областей упорядоченности и неупорядоченности в стекле.

Строение стекла может быть понято в результате применения многочисленных тонких методов исследования, и только при согласованных результатах многих методов можно делать уверенные выводы.

В принятом решении: «О состоянии и путях дальнейшего развития теории строения стекла» отмечается, «что в настоящее время развитие кристаллитной гипотезы и гипотезы ближнего порядка привело к единой точке зрения по вопросу о пространственной упорядоченности в расположении атомов в стеклах, отражающей наличие химических связей».

«Одной из основных задач Совещание считает — создание общей теории строения стеклообразных веществ, которая объяснила бы не только качественно, но и количественно главные характерные черты структуры, присущие стеклам всех типов: стеклообразным элементам, однокомпонентным и сложным неорганическим и органическим стеклам».

«Чрезвычайно важным Совещание считает поиски и разработку метода, который позволил бы установить пространственное расположение атомов, ионов или молекул в стеклах с такой же степенью вероятности, как это позволяет сделать рентгенография для кристаллических веществ».

Большой раздел решения отводится перечислению конкретных задач, стоящих перед научно-исследовательскими учреждениями, работающими в области изучения стеклообразных тел. Так, предлагается усилить или вновь поставить работы по рентгено-электроно- и нейтронографическому исследованию структуры стекол, исследованию при помощи электронного микроскопа и ультразвуковых волн, по изучению инфракрасных, ультрафиолетовых спектров, спектров комбинационного рассеяния, люминесценции и релеевского рассеяния, по изучению изменения в широком интервале температур оптических, электрических, механических и других свойств стекол, по применению метода меченых атомов, квантовой теории теплоемкости, методов физико-химического анализа и т. д.

Важной задачей считается также установление согласованной терминологии для описания структуры стекол, для чего Институту химии силикатов АН СССР поручается разработать проект новой терминологии.

Совещание считает недостатком то обстоятельство, что многими авторами опытные данные излишне односторонне трактовались с точки зрения одной какой-либо из существующих гипотез строения, и выражает пожелание, чтобы во вновь издающейся литературе (в том числе и учебной) объективно и критически освещалось современное состояние теории строения стекол и историческое развитие различных гипотез.

В заключении решения указывается на необходимость усиления работы над философским обобщением конкретного экспериментального материала, относящегося к вопросам строения стекла, а также разработку истории развития химии и технологии стекла в нашей стране, особо показав значение трудов Ломоносова и Менделеева.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Т.04021 Подписано к печати 27.V.1954 г. Печ. л. 16,44+ 1 вклейка
Бум. л. 6. Уч.-изд. 17,8 Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Зак. 248. Тираж 4125 экз.

2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа; 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежании ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана; номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения или дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 20 оттисков своей работы.

Цена 16 руб.